



**Universidade
de Aveiro**

Ano 2017

**Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica (DEMaC)**

**Filipe Tomás Pereira
Martins**

**Materiais compósitos de matriz
termoplástica processados por T-RTM**

Projeto apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor José Martinho Marques Oliveira, Professor coordenador sem agregação da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Joaquim Manuel Vieira, Professor catedrático da Universidade de Aveiro e, na empresa, sob orientação do Eng. Júlio Grilo.

O júri

Presidente

Prof. Doutora Elizabete Jorge Vieira da Costa
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Ricardo José Alves de Sousa
Professor Auxiliar C/ Agregação

Professor Doutor José Martinho Marques de Oliveira
Professor Coordenador S/ Agregação

Agradecimentos

À Simoldes – Plásticos, S.A., ao Eng. Júlio Grilo e à Eng. Sandra Melo pela oportunidade de colaborar num projeto tão interessante e ambicioso.

Ao Prof. Doutor Martinho Oliveira, Prof. Doutor Joaquim Vieira, Prof. Doutor Ricardo Torcato, Prof. Doutor Paulo Lima, Prof. Daniel Afonso, Prof. André Quintã, Prof. Doutor Miguel Oliveira e Hélder Morais pelo apoio e partilha de conhecimento.

À Joana Lagarinhos, Laura Santos, Luíza Lima e Doutor Diogo Rodrigues pelo apoio e cooperação ao longo de todo o projeto.

À Prof. Doutora Elizabeth Costa por todo o apoio e aconselhamento.

Palavras-chave

Automóvel; Compósito, Matriz Termoplástica; T-RTM; polimerização *in situ*, poliamida 6.

Resumo

Atualmente a indústria automóvel procura soluções de construção mais inovadoras e ambientalmente sustentáveis. Esse esforço exige novas soluções quer ao nível dos materiais quer ao nível das tecnologias de processamento. O presente trabalho tem como principal objetivo contribuir para o desenvolvimento de um compósito de matriz termoplástica transformado via *Thermoplastic-Resin Transfer Moulding* (T-RTM), nomeadamente o fabrico *in situ* da poliamida 6 por polimerização da ϵ -caprolactama num molde. Foram também realizados testes preliminares usando fibras de carbono.

Metodologicamente este trabalho subdivide-se em duas componentes: o desenvolvimento de equipamentos protótipo para o processamento via T-RTM e estudo preliminar dos produtos obtidos. Neste trabalho foram construídas duas soluções do tipo protótipo incorporando, numa delas, uma cabeça de mistura em T para homogeneização por impacto dos constituintes do polímero. Concluiu-se que a poliamida 6, obtida por este processo, apresenta propriedades similares à poliamida 6 comercialmente disponível. Por fim, este projeto disponibilizou conhecimento passível de ser usado na construção de um equipamento com características industriais e que vise o desenvolvimento de um pilar C da carroçaria automóvel em compósito.

Keywords

Automobile; Composite; Thermoplastic matrix; T-RTM; polymerization *in situ*; polyamide 6.

Abstract

Nowadays the automotive industry is looking for innovative and environmentally sustainable construction solutions. This effort requires new solutions regarding to materials and processing technologies. The main goal of this work is to contribute to the development of a thermoplastic polyamide 6 matrix composite by Thermoplastic-Resin Transfer Molding (T-RTM), through *in situ* (mold) polymerization of ϵ -caprolactam. Preliminary tests were also performed using carbon fibers.

This work is subdivided in two parts: the development of prototype equipment for T-RTM processing and a preliminary study of the obtained products. In this work two prototypes were developed incorporating, in one of them, a T-blend head for impact homogenization of the polymer constituents. The polyamide 6 obtained by this process exhibits similar properties to a commercially available polyamide 6.

Finally, this project provided knowledge that can be incorporated in a future industrial equipment with capacity to produce a car body C-pillar composite.

Índice de Abreviaturas

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

CFD – Dinâmica de Fluidos Computacional (*Computational Fluid Dynamics*)

CNC – Comando Numérico Computadorizado (*Computer Numeric Control*)

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento (*Differential Scanning Calorimetry*)

FKM – Fluorocarbono (*Fluorocarbon*)

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

HP-RTM – Moldação por Transferência de Resina a Elevada Pressão (*High Pressure-Resin Transfer Molding*)

ISO – Organização Internacional de Normalização (*International Organization for Standardization*)

PA12 – Poliamida 12 (*Polyamide 12*)

PA6 – Poliamida 6 (*Polyamide 6*)

PID – Proporcional Integral Derivativo (*Proportional–Integral–Derivative*)

Re – Número de Reynolds (Reynolds Number)

RIMcop® – Reaction Injection Moulding with Control of Oscillation and Pulsation

RTM – Moldação por Transferência de Resina (*Resin Transfer Moulding*)

SEM – Microscópio Eletrônico de Varrimento (*Scanning Electron Microscope*)

T_G – Temperatura de Transição Vítrea (Glass transition temperature)

TGA – Análise Térmica Gravimétrica (Thermogravimetric Analysis)

T-RTM – Moldação por Transferência de Resina Termoplástica (*Thermoplastic-Resin Transfer Moulding*)

VARTM – Moldação por Transferência de Resina Assistida por Vácuo (*Vacuum Assisted Resin Transfer Molding*)

Índice

1.	Introdução	1
2.	Revisão Bibliográfica	3
2.1.	Materiais utilizados na carroçaria automóvel e tendências futuras.....	3
2.2.	Processamento de compósitos de matriz polimérica	7
2.2.1.	RTM e variantes.....	7
2.2.2.	T-RTM	9
2.2.3.	Compósito obtido via T-RTM.....	14
2.3.	Cabeças de mistura por impacto.....	20
3.	Procedimento experimental	25
3.1.	Matérias-primas para T-RTM	25
3.2.	Técnicas de caracterização de materiais.....	25
3.2.1.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	25
3.2.2.	Análise Térmica Gravimétrica (TGA)	26
3.2.3.	Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)	26
3.2.4.	Densidade aparente	27
3.2.5.	Resistência à tração.....	27
3.2.6.	Microscopia ótica e eletrónica de varrimento	27
3.3.	Desenvolvimento de tecnologia T-RTM.....	28
3.3.1.	Câmara de vácuo adaptada.....	28
3.3.2.	Equipamento pré-industrial	28
3.4.	Formulações estudadas	29
3.4.1.	Câmara de vácuo adaptada.....	29
3.4.2.	Equipamento pré-industrial	30
4.	Resultados e discussão.....	31
4.1.	Caracterização das matérias-primas	31
4.1.1.	Caprolactama	31
4.1.2.	Ativador.....	34
4.1.3.	Catalisador.....	37
4.2.	Tecnologia	40
4.2.1.	Câmara de vácuo adaptada.....	40
4.2.2.	Equipamento pré-industrial	45

4.3.	Análise ao material obtido	61
4.3.1.	Câmara de vácuo adaptada.....	61
4.3.2.	Equipamento Pré-Industrial	72
5.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	75
6.	Bibliografia	77

1. Introdução

Sendo, em 2007, responsável por 16% das emissões globais de CO₂ antropogénico, a indústria automóvel assume especial relevância e, através de uma atuação responsável, pretende contribuir para a minimização do seu impacto ambiental. Entre 2010 e 2015 verificou-se uma diminuição de 16% nas emissões de CO₂ produzidas por veículos de passageiros na união europeia, sendo previsível que esta tendência se mantenha nos próximos anos [1-3].

Para além do aumento da eficiência dos motores e transmissões, da diminuição do atrito e procura de fontes alternativas de energia, um dos fatores que poderá contribuir para a redução das emissões é a diminuição do peso dos veículos. Esta diminuição tem também outros benefícios visto que a performance, a agilidade e a eficiência dos veículos serão beneficiadas [4].

Portugal é um país que apresenta uma indústria de fabrico de componentes para automóveis bastante avançada. O grupo Simoldes, situado em Oliveira de Azeméis, foi criado a 30 de novembro de 1959 com a implementação da Simoldes Aços. Atualmente o grupo é o maior produtor europeu de moldes para injeção (divisão de aços). Estas ferramentas são utilizadas na produção de componentes plásticos automóveis (divisão de plásticos) essencialmente destinados à indústria automóvel. Tem como clientes, fabricantes de automóveis como: BMW, Mercedes-Benz, Volkswagen, Seat, Renault, Peugeot, entre outras. [5-7].

No caso dos componentes plásticos, a Simoldes dedica-se, essencialmente, ao fabrico de componentes termoplásticos por injeção. Recentemente, instalou uma unidade de revestimentos, utilizando este tipo de material, em que todos os produtos fabricados são de natureza não estrutural. Atenta às exigências da indústria automóvel, a Simoldes Plásticos pretende adquirir conhecimento em novos materiais e tecnologias que permitam o desenvolvimento de componentes estruturais [5-7].

O objetivo deste trabalho é contribuir para o desenvolvimento de um compósito de matriz termoplástica e para o estudo dos parâmetros de processamento (via T-RTM –

Thermoplastic Resin Transfer Moulding) através do desenvolvimento da tecnologia de processamento necessária e respetivo fabrico.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais utilizados na carroçaria automóvel e tendências futuras

As ligas metálicas são os materiais mais comuns num automóvel. Destes, o aço, apresenta diversas vantagens: custo reduzido, facilidade de soldadura, conformação e reciclagem. Este material apresenta uma enorme versatilidade ao nível das propriedades mecânicas em função dos elementos de liga (Tabela 1) [8].

Tabela 1. Influência dos elementos de liga no aço [9].

Elementos de liga		C	Si	Cr	Al	W	V	Co	Mo	Cu	P	S
Propriedades Mecânicas	Dureza	↑↑↑	↑	↑↑		↑	↑	↑	↑	↑	↑	
	Resistência à tração	↑↑↑	↑	↑↑		↑	↑	↑	↑	↑	↑	
	Limite de elasticidade	↑↑↑	↑↑	↑↑		↑	↑	↑	↑	↑↑	↑	
	Alongamento	↓	↓	↓		↓		↓	↓		↓	↓
	Estricção			↓	↓	↓		↓	↓		↓	↓
	Resistência ao impacto	↓	↓	↓	↓		↑	↓	↑		↓↓↓	↓
	Elasticidade	↓	↑↑↑	↑			↑					
	Estabilidade a quente	↓	↑	↑		↑↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑		
Velocidade Crítica			↓	↓↓↓		↓↓	↓↓	↑↑	↓↓			
Formação de carbonetos			↓	↑↑		↑↑	↑↑↑		↑↑↑			
Resistência ao desgaste			↓↓↓	↑		↑↑↑	↑↑	↑↑↑	↑↑			
Forjabilidade			↓	↓	↓↓	↓↓	↑	↓	↓	↓↓↓	↓	↓↓↓
Maquinabilidade		↓	↓			↓↓			↓		↑↑	↑↑↑
Oxidação a quente		↓	↓	↓↓↓	↓↓	↓↓	↓	↓	↑↑			
Aptidão à Nitruração			↓	↑↑	↑↑↑	↑	↑		↑↑			
Resistência à corrosão				↑↑↑			↑			↑		↓

Como se pode verificar na Figura 1, a incessante procura pela redução de peso nos automóveis conduz a uma necessidade de inovação permanente [10].

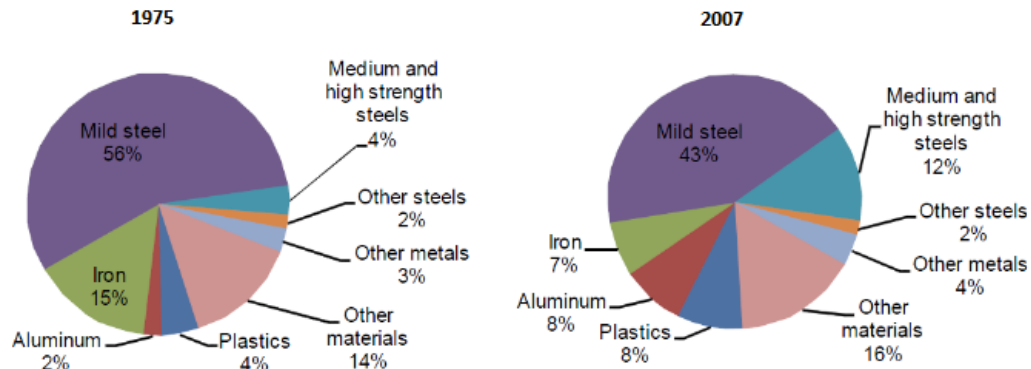


Figura 1. Evolução na adoção de materiais num automóvel entre 1975 e 2007 (% em peso) [10].

Os aços de menor desempenho mecânico (*mild steel*) têm sido substituídos por aços de maior resistência (*high strength steels*) levando à diminuição da espessura das peças e, conseqüentemente, do seu peso.

Esta tendência tem também levado à procura de materiais de menores densidades. Assim se explica a diminuição da utilização de ferro e a maior implementação de alumínio e plástico.

A Figura 2 ilustra a tipologia de materiais adotados na carroçaria de um automóvel (modelo de 2007).

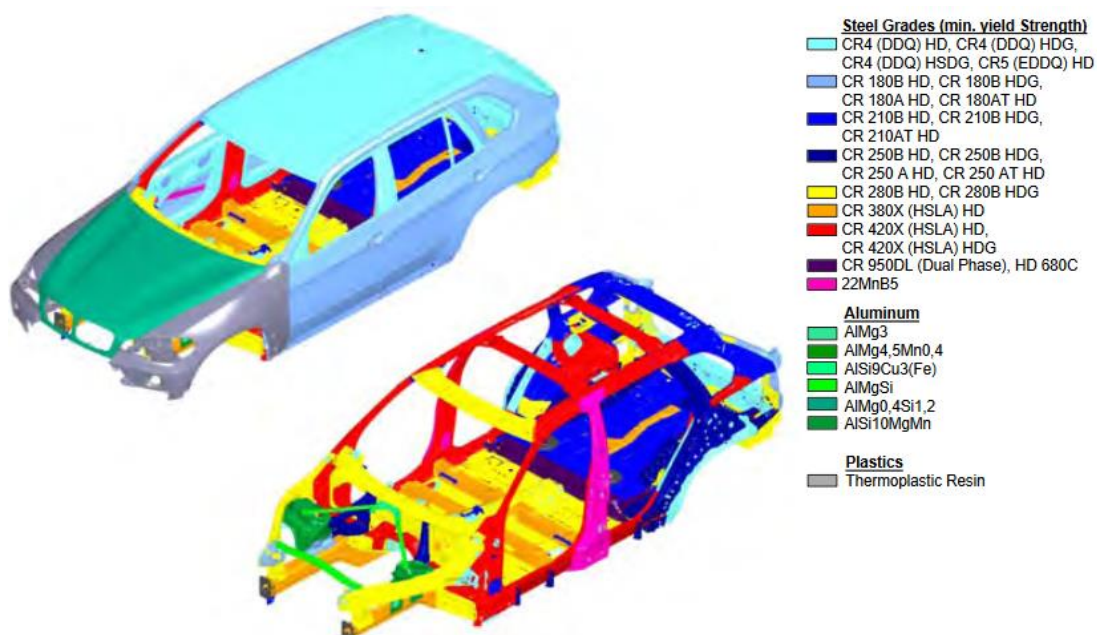


Figura 2. Materiais adotados na carroçaria de um BMW X5 (2007) [11].

De forma a aumentar a incorporação de materiais de base polimérica (Figura 1) em peças estruturais é, muitas vezes, necessário recorrer a soluções híbridas ou compósitas que permitam o aumento do seu desempenho mecânico (Figura 3).

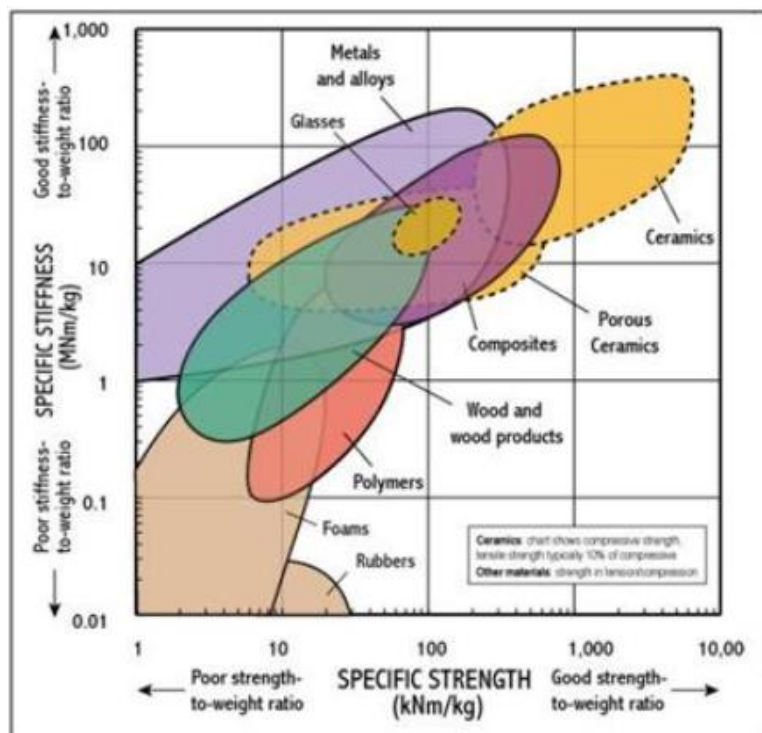


Figura 3. Comparação das propriedades mecânicas das diferentes classes de materiais [10].

Um exemplo da implementação deste tipo de soluções é o BMW i3 em que a carroçaria é maioritariamente composta por materiais compósitos, conforme mostram as Figura 4 e Figura 5.

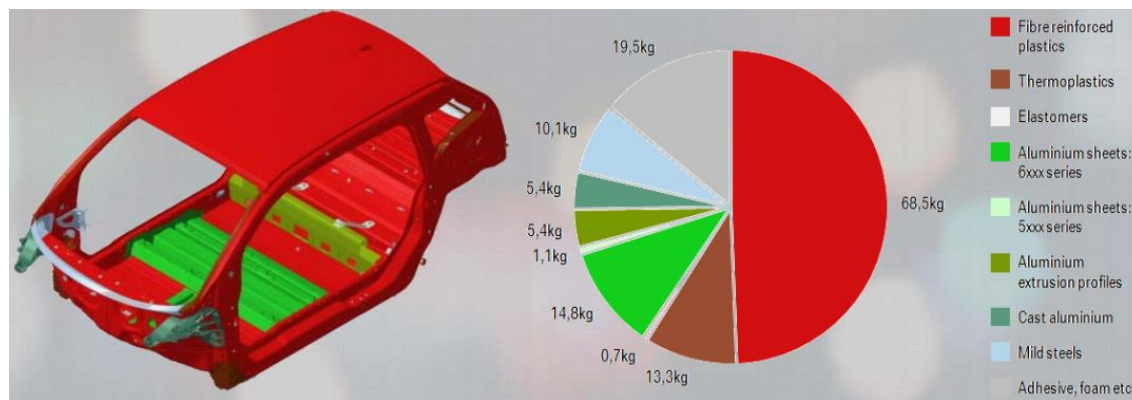


Figura 4. Implementação de materiais compósitos na carroçaria do BMW i3 [12].



Figura 5. Fotografia da carroçaria do BMW i3 maioritariamente em fibra de carbono [13].

Um outro exemplo dos ganhos provenientes da aplicação de materiais híbridos e compósitos reforçados com fibras de carbono é o BMW Série 7 em que se conseguiu uma redução superior a 100 kg face à adoção de ligas metálicas convencionais. Das soluções híbridas, onde se combinam diferentes tipos de materiais, destaca-se o caso dos pilares de estrutura automóvel [8, 14].

Os pilares, são um dos componentes que contribuem para uma elevada rigidez torsional dos veículos. Os pilares são responsáveis pela ligação do tejadilho à restante carroçaria e são também responsáveis por garantir a segurança dos passageiros em caso de embate ou capotamento. Um automóvel ligeiro, habitualmente, conta com três a quatro pilares conforme a configuração da carroçaria (Figura 6).

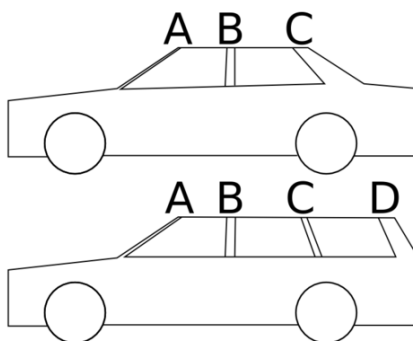


Figura 6. Desenho esquemático de duas carroçarias com 3 e 4 pilares, respetivamente [15].

Na Figura 7 é possível fazer a mesma comparação num modelo real com duas versões de carroçaria diferentes, ambas de quatro pilares [16].

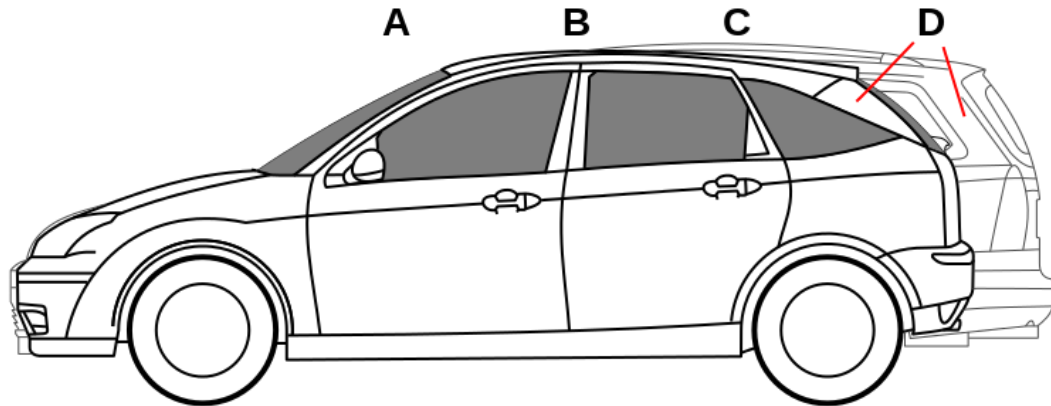


Figura 7. Identificação dos pilares de um automóvel ligeiro [16].

Os pilares são designados alfabeticamente da frente para a traseira do veículo, assim, olhando de perfil, o pilar dianteiro recebe a designação “A”, o central a designação “B” e o(s) traseiro(s) a designação “C” (e “D”). O projeto que agora se apresenta pretende contribuir para o desenvolvimento do pilar C num novo tipo de material recorrendo a uma nova tecnologia.

2.2. Processamento de compósitos de matriz polimérica

2.2.1. RTM e variantes

Existem vários processos de conformação de materiais compósitos de matriz polimérica – um deles é denominado por “*Resin Transfer Molding*” (RTM) e destina-se ao processamento de matrizes termoendurecíveis [17-19].

Através do processo RTM é possível criar peças tridimensionais de geometria bastante complexa, com bom acabamento superficial e elevada resistência mecânica. Na Figura 8 encontra-se uma representação esquemática do processo [18, 20].

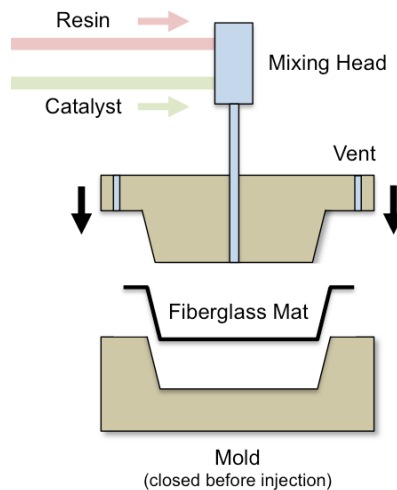


Figura 8. Esquematisação do processo RTM [20].

O processo começa com o fabrico da pré-forma. Esta é constituída por uma rede fibras (fase dispersa) que é depois colocada no interior de um molde rígido. De seguida dá-se o fecho do molde e a injeção dos componentes reativos a partir de dois reservatórios: um com resina e o outro com catalisador. Posteriormente ocorre a cura desta mistura polimérica no interior do molde. Este processo é particularmente utilizado no setor automóvel [18].

Outro processo utilizado na indústria para o fabrico de componentes compósitos para a carroçaria automóvel é o *High Pressure-Resin Transfer Molding* (HP-RTM). A diferença entre estes dois processos tecnológicos está na existência de um sistema de injeção capaz de aplicar uma elevada pressão, que pode atingir 150 bar permitindo, em relação ao RTM, um ciclo de processamento mais curto, melhores propriedades mecânicas e maior automatização do processo [21].

Destaca-se ainda o *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding* (VARTM). Este método baseia-se no RTM, mas o enchimento é feito para o interior de uma embalagem que posteriormente fica sob vácuo compactando a mistura. Desta forma procura-se evitar a formação de vazios no interior do material. Este processo pode também ser utilizado para a produção de compósitos de matriz termoplástica.

2.2.2. T-RTM

Usualmente no fabrico de compósitos de matriz termoplástica não se utiliza o processo RTM devido à elevada viscosidade do polímero, mesmo a temperaturas elevadas.

Atualmente, há uma técnica para fabrico de compósitos de matriz termoplástica, inspirada no processo RTM. Denominada por *Thermoplastic - Resin Transfer Moulding* (T-RTM), esta técnica permite a polimerização de monómeros no interior do molde *in situ*. O T-RTM apresenta um elevado potencial pois permite o fabrico de compósitos de matriz termoplástica, com superior desempenho mecânico e possibilidade de reciclagem, recorrendo a temperaturas de processamento relativamente baixas e tempos de processamento aceitáveis. Este processo está particularmente desenvolvido para a transformação de caprolactama (monómero) em poliamida 6 (PA6). Tal como no RTM, o processo T-RTM pode começar com o fabrico de pré-formas. As fibras são cortadas bidimensionalmente podendo, cada camada, ter orientações distintas. Posteriormente são submetidas a um tratamento para aumentar a sua compatibilidade à ϵ -caprolactama e, consequentemente, a sua adesão à matriz. De seguida é pré-moldada, cortada e colocada no interior do molde [21, 22]. A Figura 9 esquematiza o processo T-RTM.

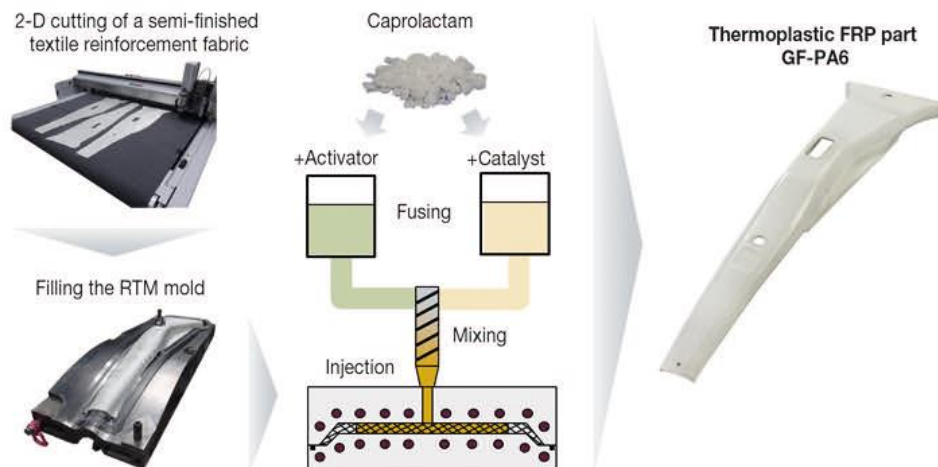


Figura 9. Fluxograma do processo de T-RTM [23].

Após a colocação da pré-forma no interior do molde injeta-se a ϵ -caprolactama e os aditivos. Uma formulação possível recorre à adição de 1% em peso de um ativador e 2% em peso de um catalisador formulado com ϵ -caprolactama. Pode também ser adicionado um retardador de chama (por exemplo: hexafenoxiciclotrifosfazeno), que tem como função aumentar a temperatura de ignição do material uma vez que a matriz termoplástica é inflamável. O iniciador e o catalisador têm a função de dar início, reduzir o tempo e baixar a temperatura de polimerização [23].

Normalmente esta formulação é submetida a uma temperatura de aproximadamente 110°C [23]. É importante garantir que todo o sistema está inertizado evitando assim a presença de oxigénio ou humidade prejudiciais à reação química [24].

A reação de polimerização dá-se por abertura (via aniónica) do anel de ϵ -caprolactama (Figura 10) [24, 25].

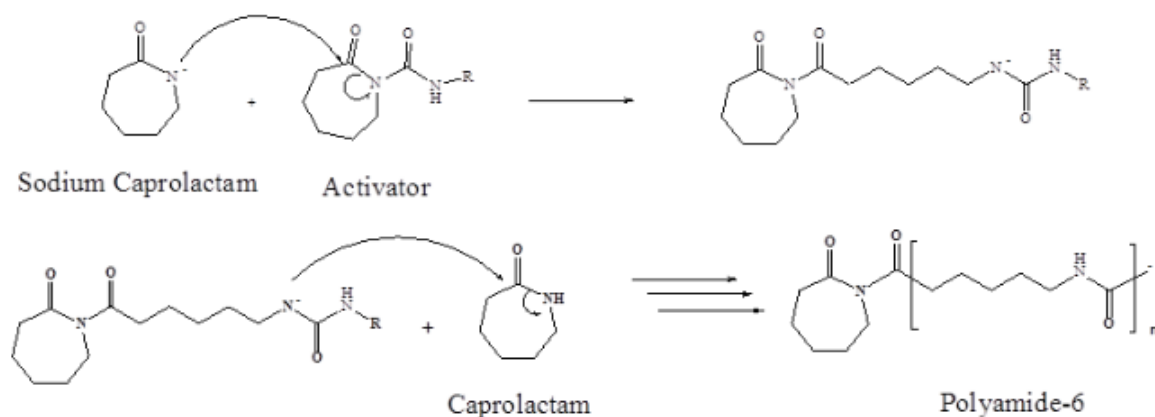


Figura 10. Reação de polimerização da PA6 [25].

No molde, a reação de polimerização pode demorar aproximadamente 6 minutos. O objetivo é que a mistura entre no interior do molde com a reação de polimerização ainda numa fase incipiente. Quanto maior for a densidade da mistura menor será a adesão às fibras existentes na pré-forma. Durante este período a viscosidade da mistura tenderá a aumentar até ao ponto em que ocorrerá a solidificação da matriz [23].

Uma vez que a viscosidade da mistura é muito baixa (de 5 a 10 cP) é importante garantir que o fecho do molde é eficaz o que, normalmente, se consegue através da

utilização de pressão. A pressão é garantida através da utilização de grampos ou prensa e de dispositivos auxiliares de vedação [21].

Após a reação ter terminado a peça é retirada do molde podendo ainda sofrer um processo de acabamento até tomar a forma final desejada (Figura 9) [21].

Höhne *et al.* [23] utilizaram fibras de carbono com um alinhamento paralelo e fizeram o processamento nas condições apresentadas na Figura 11. [23]

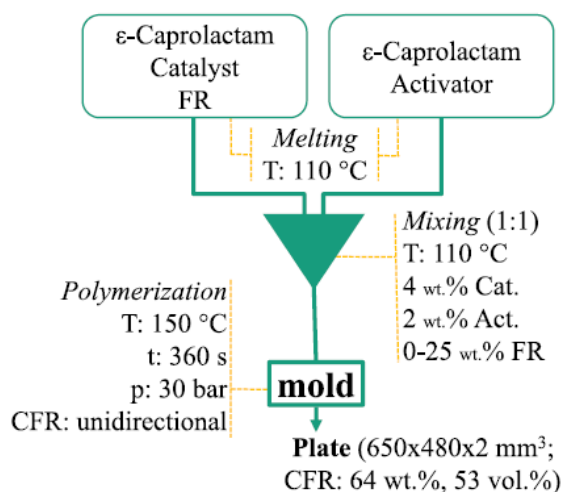


Figura 11. Procedimento adotado por Höhne *et al.* [23].

Os provetes obtidos foram ensaiados a 0° e a 90° (relativamente à orientação das fibras unidirecionais) para determinação de propriedades mecânicas de acordo com a norma ISO 527 [23].

Na tabela 2 podem observar-se as propriedades mecânicas obtidas:

Tabela 2. Desempenho mecânico de provetes obtidos por T-RTM ensaiados a 0° e 90° relativamente à orientação das fibras [23].

	0°	90°
Resistência à tração (MPa)	1 500	60
Módulo de Young (GPa)	125	9
Resistência à compressão (MPa)	600	165
Resistência à flexão (MPa)	1 450	

Foram também realizados ensaios de Charpy para determinação da resistência ao impacto. O valor de energia de fratura obtido foi de, aproximadamente, 90 kJ/m² [23].

Sendo esta uma técnica muito recente, não foi possível comparar estes resultados com os de outras fontes equivalentes [23].

Zhang, M., *et al.* [25] e Haspel, B., *et al.* [26] analisaram o processo T-RTM no desenvolvimento de matrizes reforçadas com fibras de vidro.

Pela sua relevância apresenta-se o procedimento adotado por Zhang, M., *et al.* [25]:

- Tanque 1: Catalisador (Bruggolen C10: 8,24% [% em peso]) + Caprolactama;
- Tanque 2: Ativador (Bruggolen C20: 2,7% [% em peso]) + Caprolactama;
- Temperatura dos tanques (fusão): 110°C;
- Mistura e homogeneização do conteúdo presente nos dois tanques;
- Temperatura do molde (polimerização): até 160°C;
- Fibras de vidro.

Os autores obtiveram um compósito com 70% de fibra (% em peso). Os valores de resistência à tração e de resistência à flexão foram determinados segundo as normas ISO 527 e ISO 178, respetivamente. Observaram que a adição de fibra de vidro proporciona um aumento da resistência à tração e flexão.

Haspel, B., *et al.* [26] concluíram que a resistência ao corte de provetes obtidos por T-RTM foi inferior à obtida pelo tradicional RTM. Porém, não se conseguiu obter uma matriz termoplástica com as propriedades desejadas.

Gong, Y. *et al.* [27, 28] utilizam o processo T-RTM recorrendo à adição fibras de PA6 e poliamida 66. Adotaram o seguinte procedimento:

- Fusão da Caprolactama a 100°C;
- Vácuo a 140°C durante 15 minutos;
- Adição de 0,4% em peso de NaOH (catalisador);
- Vácuo a 140°C durante 15 minutos;
- Arrefecimento com azoto até aos 120°C;
- Adição de 0,8% em peso de TDI (iniciador);
- Vazamento da mistura para um tanque de aço inox a 120°C;
- Vazamento para o molde. A polimerização ocorre durante 60 minutos.

A Figura 12 esquematiza o processo utilizado por Gong, Y. *et al.* [27].

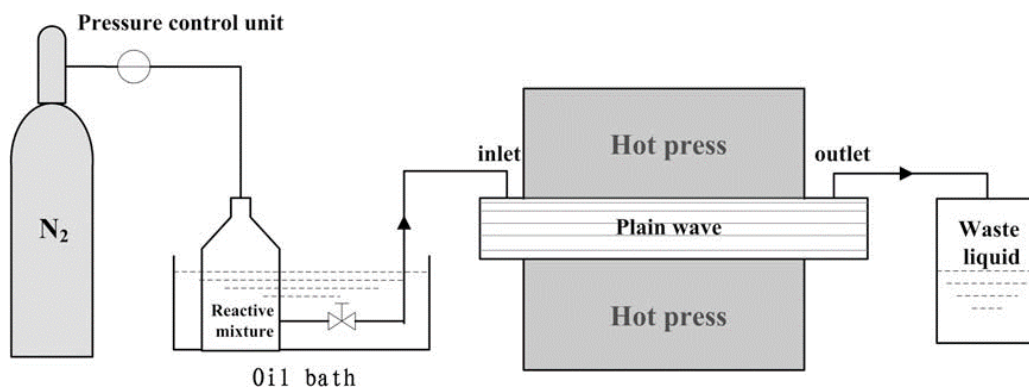


Figura 12. Procedimento adotado por Gong, Y. *et al.* [27].

Os valores de resistência à tração, de acordo com a norma ASTM D790, e flexão estão presentes na tabela seguinte.

Tabela 3. Valores aproximados de resistência mecânica obtidos por T-RTM para um alinhamento de fibras de PA6 a $0^\circ/90^\circ$ (entre os 140 e 200°C) [27].

	140°C	160°C	180°C	200°C
Resistência à tração (MPa)	120	130	155	150
Resistência à flexão (MPa)	60	120	135	80

A Figura 13 seguinte mostra a orientação das fibras de PA6 ($0^\circ/90^\circ$):

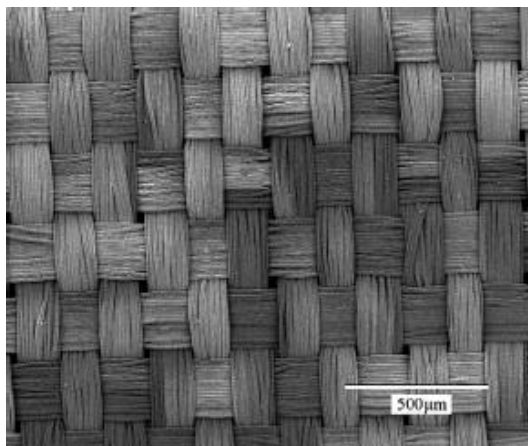


Figura 13. Orientação das fibras de PA6 [27].

O procedimento [28] é similar ao artigo dos mesmos autores [27]. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores aproximados de resistência mecânica obtidos por T-RTM para um alinhamento de fibras de poliamida 66 a 0°/90° (entre os 140 e 200°C) [28].

	140°C	160°C	180°C	200°C
Resistência à tração (MPa)	100	150	90	80
Resistência à flexão (MPa)	130	150	125	70

2.2.3. Compósito obtido via T-RTM

Os compósitos são materiais multifásicos constituídos por uma combinação ou mistura de dois ou mais tipos de materiais, quimicamente distintos e insolúveis entre si, com o propósito de combinar as melhores características de cada um. Em muitos materiais estruturais, como é o caso dos pilares dos automóveis, procura-se aliar uma densidade reduzida a uma elevada resistência mecânica. É também importante garantir uma elevada resistência à fadiga [17].

Os componentes são habitualmente constituídos por uma matriz e uma ou várias fases de reforço, também designadas por fases dispersas.

A matriz é uma fase contínua que envolve e liga a fase dispersa (ou de reforço) (Figura 14) [17].

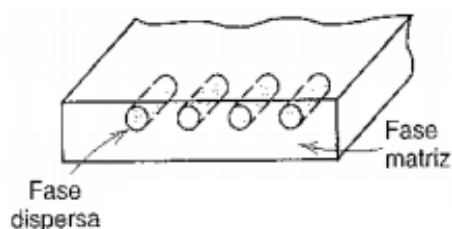


Figura 14. Representação esquemática de um material compósito [17].

No caso da fase de reforço ser de natureza fibrosa, como representado na Figura 14, a matriz atua ligando as fibras entre si promovendo a distribuição de tensões pelo material. A matriz tem também a função de proteger as fibras contra a abrasão ou ataques químicos [29].

Em relação à matriz, existem dois grandes grupos de materiais compósitos de natureza polimérica: os de matriz termoendurecível e os de matriz termoplástica [17].

Atualmente os compósitos de matriz termoendurecível são os mais comuns, contudo, apresentam desvantagens, tais como dificuldades ao nível da reciclagem e de soldadura. A resposta a este tipo de problemas pode estar na adoção de matrizes de natureza termoplásticas [10].

Dentro das matrizes termoplásticas existem múltiplas soluções. As poliamidas, também designadas genérica e erradamente por nylons, são plásticos de engenharia e apresentam uma elevada resistência mecânica, térmica e baixo coeficiente de atrito.

A PA6, de elevada importância no contexto da tecnologia T-RTM, pode ser obtida por polimerização da ϵ -caprolactama, também designada por lactama 6, cuja fórmula molecular é $C_6H_{11}NO$ [30, 31].

Na Figura 15 pode-se ver a estrutura molecular da PA6.

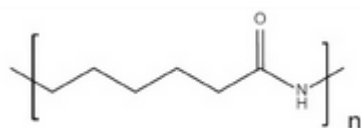


Figura 15. Estrutura da unidade de repetição da PA6 [32].

A polimerização pode ocorrer de duas formas distintas: abertura por via aniónica do anel da ϵ -caprolactama ou por policondensação hidrolítica. Neste trabalho será dado ênfase à polimerização aniónica. Este método, para a PA6, tem a vantagem de requerer uma temperatura de processamento reduzida (cerca de $150^{\circ}C$) sendo a reação de polimerização exotérmica [33].

Salienta-se ainda a formação de poliamida 12 (PA12), obtida a partir do monómero ω -laurolactama, por um mecanismo idêntico ao da PA6. A sua fórmula molecular é $C_{12}H_{23}NO$.

Na Figura 16 apresenta-se ver a estrutura molecular da PA12.

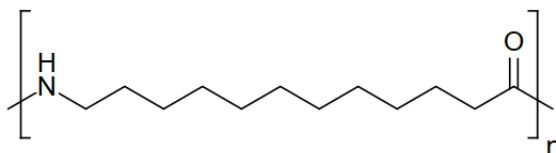


Figura 16. Estrutura da unidade de repetição da PA12 [34].

Comparativamente à PA6, a PA12 apresenta maior estabilidade dimensional, porém, necessita de uma temperatura de processamento na ordem dos 180-240°C [30].

Às respectivas temperaturas de polimerização, a ϵ -caprolactama e ω -laurolactama apresentam valores de viscosidades muito baixos, sendo consideravelmente inferiores às apresentadas pelas poliamidas a que irão dar origem. Na Figura 17, apresentam-se valores de viscosidade para vários tipos de polímeros – para efeitos comparativos adicionam-se os valores de viscosidade referentes à água, óleo pesado e glicerina.

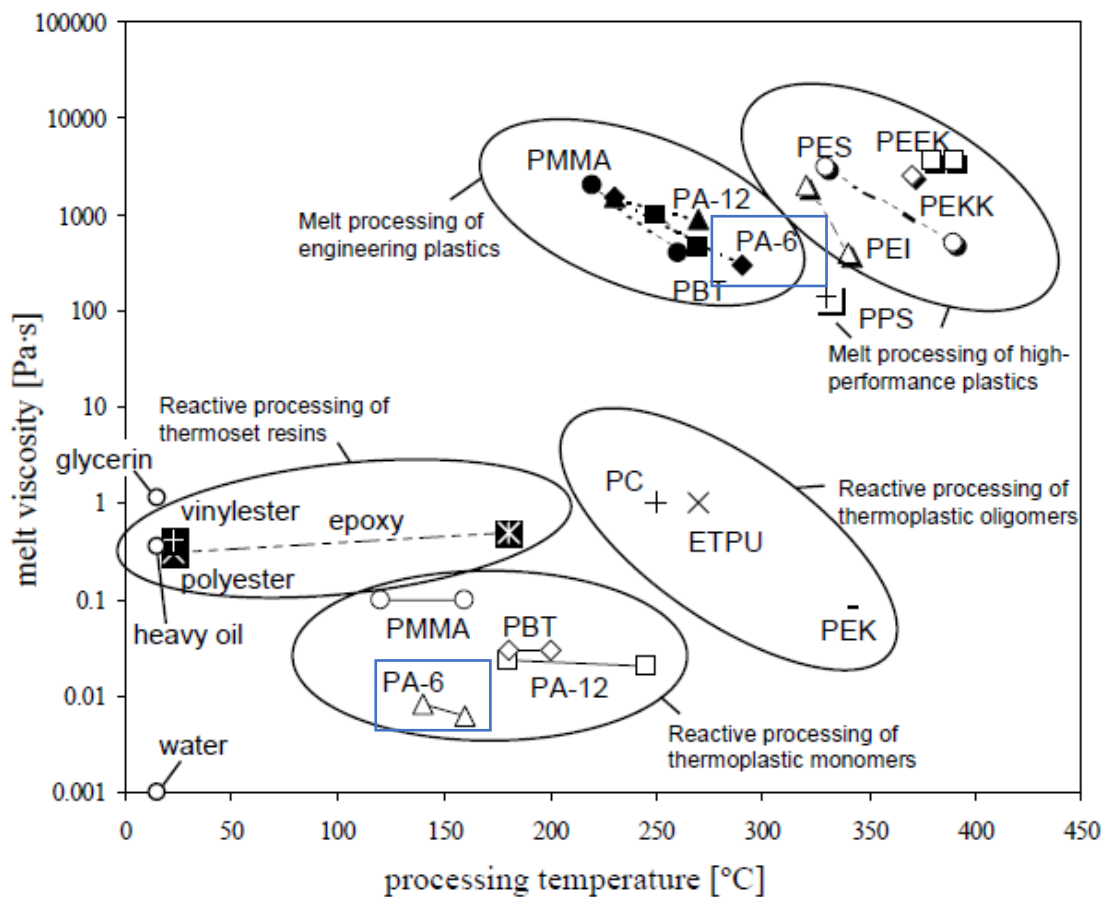


Figura 17. Viscosidade de diversos polímeros na gama de temperatura de processamento [35].

Esta característica poderá ser determinante para o aumento da adesão entre as fibras e a matriz.

As fases de reforço são normalmente constituídas por partículas ou fibras. Em ambos os casos é necessário garantir uma dispersão homogênea.

No presente trabalho serão usadas as fibras contínuas de carbono.

No que se refere às fases de reforço os compósitos podem ser classificados de acordo com a Figura 18.

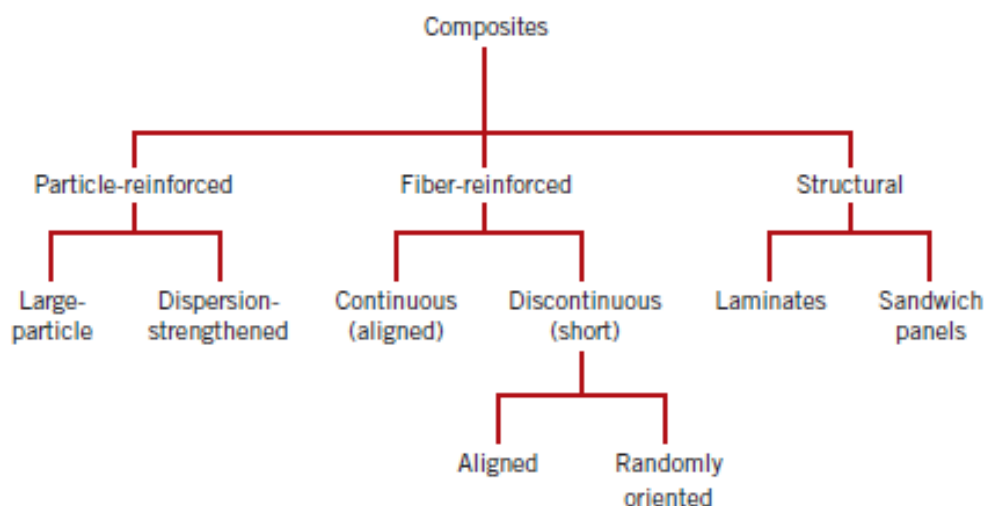


Figura 18. Classificação dos diferentes materiais compósitos em função da tipologia da fase de reforço [29].

Tradicionalmente, na indústria de compósitos de matriz polimérica, é frequente encontrar-se três tipos de fibras: fibras de vidro, carbono ou aramido.

As fibras de vidro são aquelas que apresentam maior densidade, menor resistência à tração e menor módulo de Young (Tabela 5). No entanto são amplamente utilizadas devido ao seu custo reduzido, facilidade de produção e versatilidade. Apresentam ainda boa estabilidade dimensional, resistência ao meio ambiente. Podem também facilmente ser produzidas com um comprimento elevado [29].

As fibras de carbono, contudo, são constituídas por zonas gráficas e zonas não cristalinas constituídas por vazios na rede cristalina, apresentada na Figura 19 [17, 29]. O termo “fibra de carbono” é peculiar uma vez que o carbono é um elemento químico. À temperatura ambiente a sua forma estável e cristalina é a grafite.

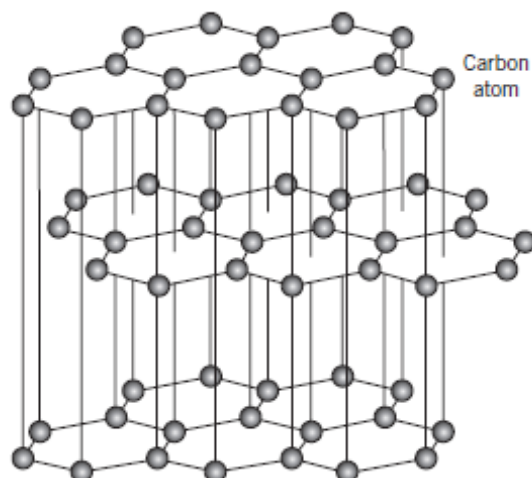


Figura 19. Rede cristalina da grafite [17].

As fibras de carbono são conhecidas por apresentarem um módulo de elasticidade (rigidez) muito elevado. À temperatura ambiente as fibras são resistentes a ataques químicos e o comportamento mecânico não é afetado pela humidade. Estas têm igualmente a capacidade de manter as suas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas. Usualmente apresentam um diâmetro de 4 a 20 μm [17, 29].

Aramido é a designação comum atribuída a poliamidas aromáticas, como se pode ver através da Figura 20.

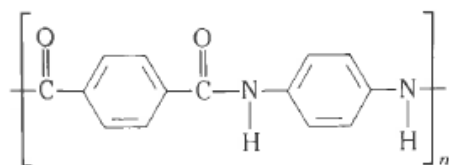


Figura 20. Unidade de repetição das fibras de kevlar [29].

As fibras de aramido, conforme pode observar na Tabela 5, são as que apresentam maior resistência à tração, menor densidade e um maior custo. São também utilizadas em aplicações que exijam elevada resistência à fadiga, fluência, impacto e desgaste. Mesmo tratando-se de um termoplástico conseguem manter as suas propriedades numa gama de temperaturas relativamente elevada até, aproximadamente, 200 $^{\circ}\text{C}$. A Tabela 5 apresenta e compara as propriedades mecânicas das diferentes fibras referidas anteriormente [29].

Tabela 5. Comparação das características das fibras de vidro, carbono e aramido [29].

Propriedades	Vidro (tipo E)	Carbono (tipo HT)	Aramido (kevlar 49)
Resistência à tração (MPa)	2 410	3 100	3 617
Modulo de Young (GPa)	69	220	124
Alongamento (%)	3,5	1,4	2,5
Densidade (g/cm ³)	2,54	1,75	1,48
Preço	-	+	++

A Figura 21 mostra a resistência à tração e módulo de Young específicos de diferentes tipos de fibras.

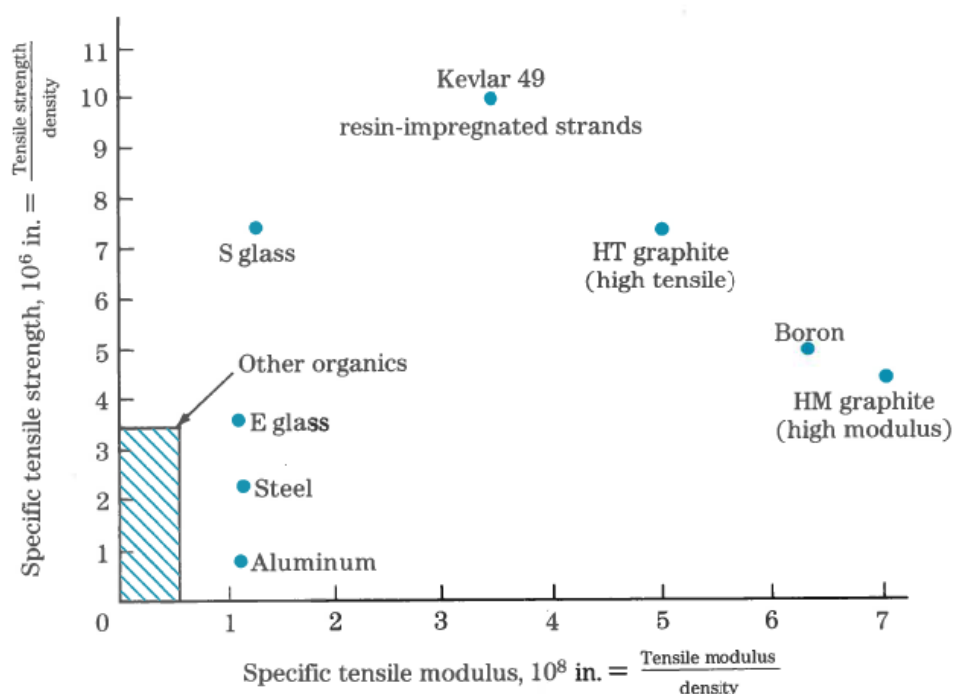


Figura 21. Resistência à tração e módulo de Young específicos para os diferentes tipos de fibras [29].

A distribuição da fase dispersa tem grande influência nas propriedades finais do compósito.

É fundamental ter em conta fatores como o comprimento, a orientação e a concentração das mesmas para se assegurar o comportamento mecânico desejado [17, 29].

2.3. Cabeças de mistura por impacto

As cabeças de mistura têm o objetivo de promover a homogeneização de dois ou mais constituintes. Neste trabalho irão ser usadas cabeças que proporcionam uma mistura obtida através do choque de dois fluxos. Dentro deste grupo existem dois tipos de cabeças de mistura: as de tipo L e as de tipo T [36].

As cabeças de tipo L consistem em duas câmaras não paralelas: a câmara de mistura e a de descarga. Na câmara de mistura é onde ocorre o impacto dos dois fluxos. A segunda câmara, a mais longa, permite que a mistura passe de um regime turbulento para um regime laminar. Ambas as câmaras contam ainda com veios que promovem a injeção de material para o interior do molde facilitando a limpeza das cavidades [36].

A primeira cabeça de mistura do tipo L, presente na Figura 22, foi patenteada em 1976 por Schluter [36].

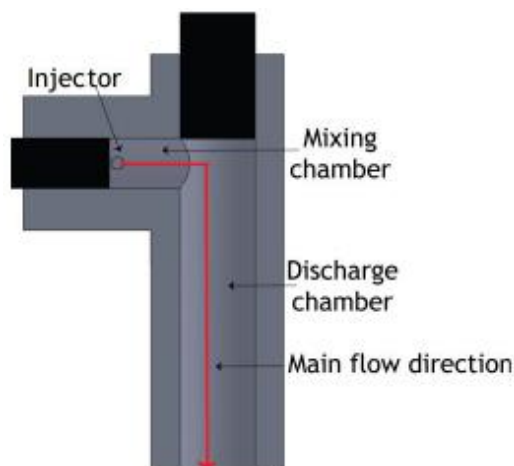


Figura 22. Primeira cabeça de mistura em L patenteada por Schluter em 1976 [36, 37].

Nos anos seguintes surgiram diversas melhorias à referida cabeça de mistura com o objetivo de acelerar a transição entre os dois regimes e diminuir a formação de bolhas durante o processo de mistura. Na Figura 23 é apresentada uma nova proposta de cabeça de mistura onde a injeção passa a ser feita no mesmo plano da câmara de descarga [36].

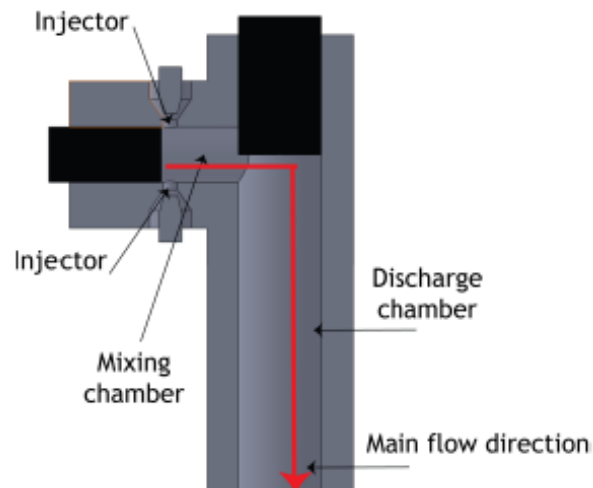


Figura 23. Cabeça de mistura desenvolvida por Schmitz e Krompass em 1984 [36, 38].

Com o mesmo objetivo foi posteriormente desenvolvida a cabeça de mistura presente na Figura 24. Assinala-se a existência de um ângulo de 45° entre as duas câmaras [36].

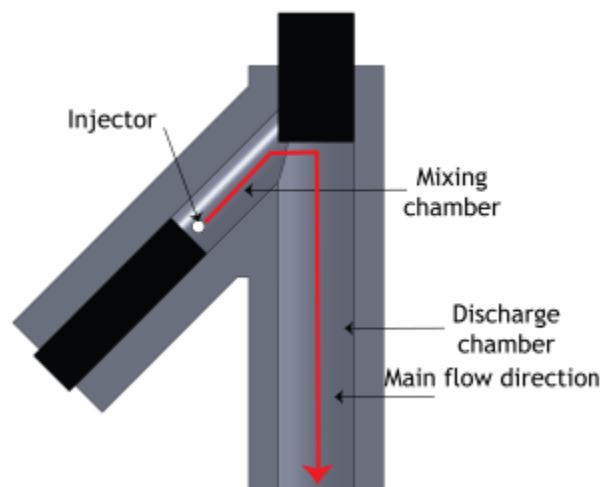


Figura 24. Cabeça de mistura patenteada por Schneider em 1991 [36, 39].

As cabeças de mistura do tipo T contam com a adição de uma terceira câmara [36].

A primeira cabeça de mistura do tipo T foi patenteada por Keuerleber e Pahl em 1972. Na Figura 25 é apresentada uma representação esquemática de uma cabeça do tipo T [36].

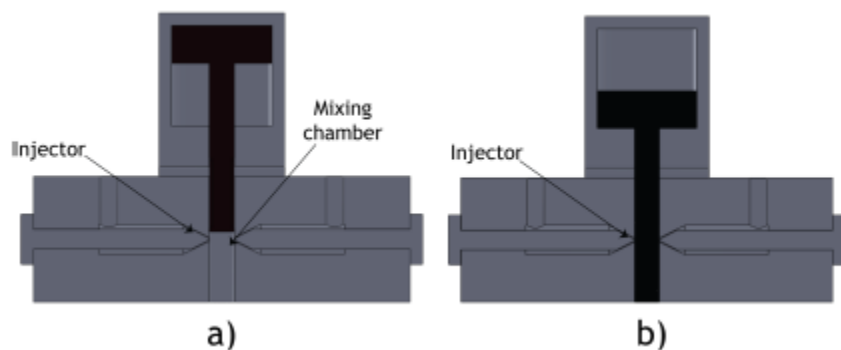


Figura 25. Primeira cabeça de mistura em T patenteada por Keuerleber e Pahl em 1972 [36, 40].

Como se pode observar através da Figura 26 e da Figura 27 também foram testadas soluções em que o ângulo de colisão é diferente de 90° [36].

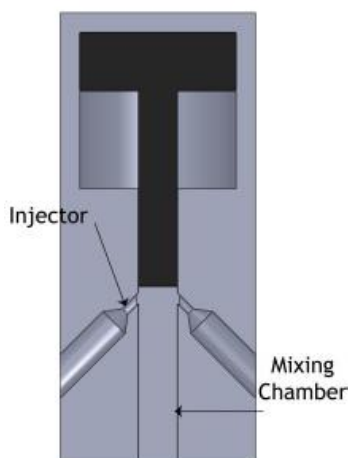


Figura 26. Cabeça de mistura com injetores verticalmente desalinhados de Macosko e McIntyre patenteada em 1984 [36].

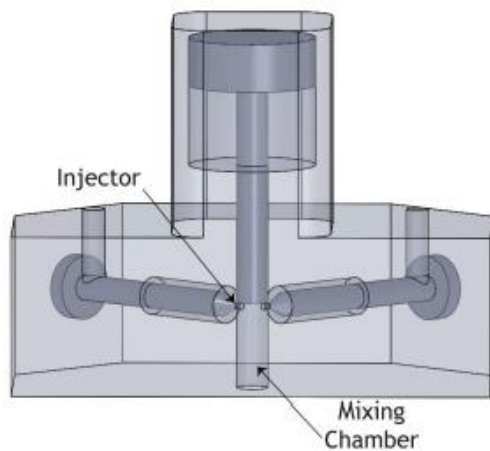


Figura 27. Cabeça de mistura com injetores horizontalmente desalinhados criada por Sweeney em 1987 [36, 41].

Estas orientações têm a desvantagem de poder levar à deposição de material e respetivo entupimento de um dos furos de injeção, caso a pressão ou o fluxo de injeção não seja exatamente igual [36].

Foi também desenvolvida uma solução por Taubenmann em 1986, com vista a aumentar a homogeneização após a injeção, que consiste na colocação de pinos (retráteis) na câmara de descarga. A função destas barras é de aumentar o grau de mistura, como esquematizado na Figura 28 [36].

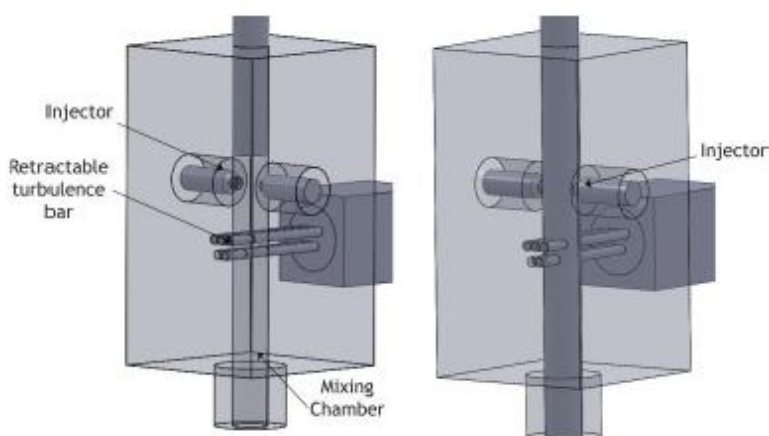


Figura 28. Cabeça de mistura com pinos retráteis desenvolvida por Taubenmann em 1986 [36, 42].

Em 1996 Johnson *et al.* estudaram de que forma uma geometria da cabeça de mistura em T influenciava a homogeneização [36, 43].

Estudaram os seguintes dimensionamentos:

- Comprimento do bico de injeção (N): 1 e 3 mm;
- A razão (H/d), ou seja, a razão entre a distância do centro do bico de injeção ao topo da câmara de mistura (H) e o diâmetro do bico de injeção (d): 0,5, 2,5 ou 5,375;
- A razão (D/d), ou seja, a razão entre o diâmetro da cabeça de mistura e o diâmetro dos bicos de injeção: 5 e 10,75.

Concluíram que as proporções testadas mais favoráveis para uma boa homogeneização eram as seguintes: $N = 1\text{mm}$, $H/d = 0,5$ e $D/d = 5$ [36, 43].

Estudos semelhantes foram efetuados por Teixeira que testou, com base num software CFD (Dinâmica de Fluidos Computacional), as melhores proporções para uma cabeça de mistura chegando ao resultado presente na Figura 29 [36, 44].

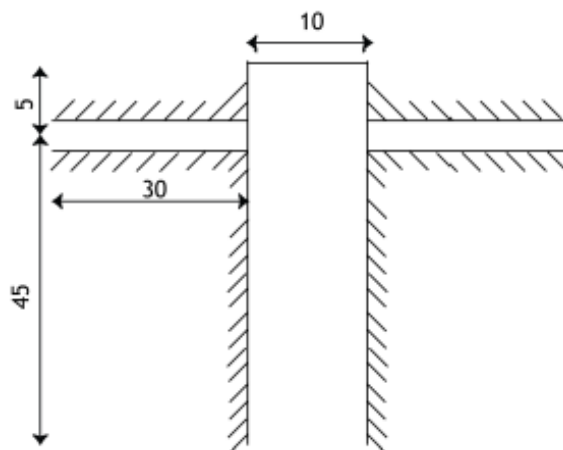


Figura 29. Geometria adotada por Teixeira [36].

De realçar que a relação H/d coincide com o estudo anterior.

Na Figura 30 encontra-se o esquema do dimensionamento adotado por Gomes no projeto do RIMCop [36].

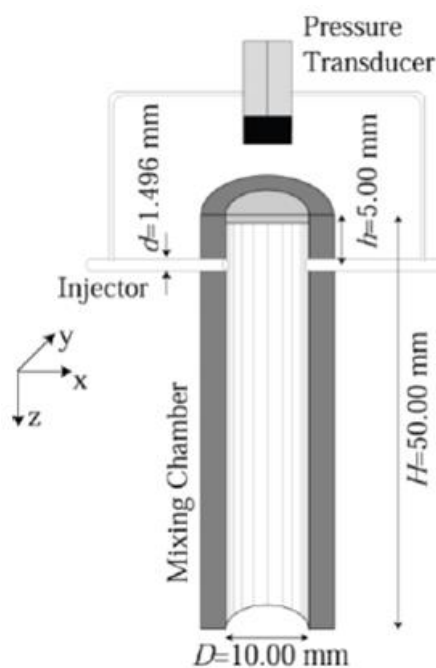


Figura 30. Dimensionamento adotado no projeto RIMCop [36].

3. Procedimento experimental

3.1. Matérias-primas para T-RTM

As matérias-primas utilizadas foram adquiridas à empresa Brüggemann Chemical.

Procurando garantir um ambiente seco, estas matérias-primas foram armazenadas num exsicador e posteriormente no interior de uma estufa Carbolite AX60 a 40°C.

A caprolactama foi adquirida sob a forma de flóculos com uma humidade máxima de 0,01% (m/m) e uma pureza mínima, em seco, de 99,9% (m/m). O seu ponto de fusão é 69°C. Apresenta uma densidade aparente entre os 600 e 700 kg/m³.

O ativador Bruggolen® C20P é usado sob a forma de *pellets*. A sua temperatura de fusão é de 60°C. Apresenta uma densidade aparente de 800 kg/m³ e tem na sua composição caprolactama e diisocianato.

O catalisador Bruggolen® C10 apresenta-se sob a forma de flóculos. O ponto de fusão é de 68°C e apresenta um pH de, aproximadamente, 13,3. Tem uma densidade aparente de 450-550 kg/m³. Segundo o fabricante, é uma combinação de caprolactama e sódio-caprolactama.

3.2. Técnicas de caracterização de materiais

Para a caracterização de materiais foram realizadas análises térmicas (DSC e TGA), microestruturais (FTIR e microscopia ótica), físicas (densidade) e mecânicas (ensaios de tração).

3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Na técnica de DSC foi utilizado o equipamento Shimadzu DSC-60.

Foi aplicada uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até aos 400°C.

3.2.2. Análise Térmica Gravimétrica (TGA)

Foi utilizado o equipamento Shimadzu TGA-50. A análise ocorreu em atmosfera de azoto e foi usada uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Taxa de conversão de caprolactama em PA6

A taxa de conversão da caprolactama pode ser obtida através da análise de TGA. Como se verá mais tarde a caprolactama volatiliza até aos 200°C (Figura 35).

Nesta técnica assume-se que toda a massa perdida entre 100 e 300°C corresponde a caprolactama que não reagiu. A fórmula utilizada para o calculo da taxa de conversão é a seguinte:

$$\% \text{ Caprolatama} = \frac{m_{100} - m_{300}}{m_{amb}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Taxa de conversão (\%)} = 100\% - \% \text{ Caprolatama}$$

Em que m é a massa da amostra às respetivas temperaturas.

- % Caprolatama: percentagem de caprolatama que não reagiu (até 300°C);
- m_{100} : massa da amostra a 100°C [g];
- m_{300} : massa da amostra a 300°C [g];
- m_{amb} : massa da amostra à temperatura ambiente [g];
- Taxa de conversão: Percentagem de PA6 presente na amostra.

3.2.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)

Nesta técnica utilizou-se o equipamento Shimadzu IR Prestige-21.

Foram preparadas pastilhas com cerca de 5 mg de amostra e 50 mg de KBr. De seguida fez-se um varrimento de 400 a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} . O número de scans foi de 64 por minuto.

3.2.4. Densidade aparente

A densidade aparente foi obtida através do método de Arquimedes. As amostras foram pesadas em seco (m_s) e imersas em água (m_{H_2O}) e pesadas aplicando-se a seguinte formula:

$$\rho = \frac{m_s}{m_s - m_{H_2O}} \times (\rho_{H_2O} - \rho_{ar}) + \rho_{ar} \quad (2)$$

Sendo $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{ar} = 0,0012 \text{ g/cm}^3$.

3.2.5. Resistência à tração

Previamente aos ensaios mecânicos, os provetes foram polidos para minimizar eventuais defeitos presentes na superfície. Para tal foi utilizado o equipamento Struers TegraPol-11. A lixa utilizada foi uma SiC TegnaPol #2000.

Para a realização dos ensaios mecânicos, o equipamento de ensaios universais utilizado foi o Shimadzu AG-IS 20 kN.

3.2.6. Microscopia ótica e eletrónica de varrimento

O microscópio ótico utilizado foi o Nikon Eclipse L150. Conta com lentes oculares Nikon CFI 10x/22 e com 5 lentes objetivas Nikon CFI Lu Plan: 5x/0.15, 10x/0.30, 20x/0.45, 50x/0.80, 100x/0.90. A imagem pode ser captada por uma câmara Nikon TV lens C-0.45x e projetada no monitor de um computador.

O microscópio eletrónico de varrimento (SEM) utilizado foi um Hitachi SU-70 tendo sido aplicada uma voltagem de 8 kV.

3.3. Desenvolvimento de tecnologia T-RTM

3.3.1. Câmara de vácuo adaptada

Para se procederem aos primeiros ensaios laboratoriais foi desenvolvido um primeiro equipamento laboratorial adaptando uma câmara de vácuo já existente.

3.3.2. Equipamento pré-industrial

Após vários ensaios realizados na câmara de vácuo foram identificadas diversas limitações no sistema. Face às dificuldades e de modo a evitar o desperdício de matérias-primas, foi concebido um equipamento pré-industrial. Este equipamento permite a realização de ensaios de forma continuada e o controlo de parâmetros fundamentais para a realização deste processo (temperatura e tempo de polimerização). As suas características permitem uma melhor compactação da mistura no interior do molde, a obtenção de uma melhor homogeneização e o controlo mais preciso da quantidade e da proporção de reagentes utilizados.

Pretende-se com este equipamento aprofundar o conhecimento do processo e permitir a realização de ensaios à escala laboratorial. *A posteriori*, este equipamento servirá como modelo para uma instalação industrial.

O projeto iniciou-se com o desenho CAD utilizando o software Solidworks 2016 (Figuras 51, 58 e 59). A maquinação foi feita com o auxílio de um comando numérico computadorizado (CNC) de 5 eixos DMG Mori DMU 50 e de um torno mecânico CS 6250B X 1500. Foi também utilizado um engenho de furar JET JDP-17F Drill Press, uma serra elétrica Gehringssäge GBS 185.

Após a montagem iniciou-se um processo contínuo de teste, afinação e modificação de diversos componentes até se conseguirem obter os resultados pretendidos.

3.4. Formulações estudadas

3.4.1. Câmara de vácuo adaptada

Otimização do catalisador

Definiu-se, como ponto de partida, uma mistura com 2,5% de catalisador e 1,0% de ativador (denominada 2,5C10_1C20P) devido a estudos laboratoriais prévios em ambiente não controlado a uma temperatura de 140°C (percentagem em peso). Devido aos custos mais elevados destes componentes, comparativamente à caprolactama, tentou-se otimizar/minimizar a quantidade de cada um deles. De forma a otimizar a quantidade de catalisador produziram-se placas com as seguintes composições (Tabela 6):

Tabela 6. Metodologia adotada para a otimização da quantidade de catalisador.

Denominação	C10 (%)	C20P (%)	Racio C10/C10P	Análise Física	Análises Térmicas		Análise Microscópica	Ensaio Mecânico
				Densidade	DSC	TGA	FTIR	Tração
2,5C10_1C20P	2,5	1	2,5	✓	✓	✓	✓	✓
2,4C10_1C20P	2,4	1	2,4					
2,3C10_1C20P	2,3	1	2,3				✓	
2,2C10_1C20P	2,2	1	2,2			✓		
2,1C10_1C20P	2,1	1	2,1				✓	
2,0C10_1C20P	2,0	1	2,0			✓		
1,9C10_1C20P	1,9	1	1,9					
1,8C10_1C20P	1,8	1	1,8			✓		
1,7C10_1C20P	1,7	1	1,7					
1,6C10_1C20P	1,6	1	1,6					
1,5C10_1C20P	1,5	1	1,5					
1,4C10_1C20P	1,4	1	1,4					

Cada placa foi cortada na CNC em quatro provetes com as medidas 80x10x4mm³.

De seguida determinou-se a densidade de cada um deles e fizeram-se análises de DSC. Foram sujeitos a TGA e FTIR alguns provetes. Por fim testou-se a resistência à tração de todos os provetes. No entanto, os provetes que fraturaram junto da zona de amarração não foram considerados na análise.

Otimização do ativador

Para estudar a quantidade mínima ideal de ativador começou por se produzir placas com 1,5% de catalisador e 0,9% de ativador (percentagem em peso). De seguida diminuiu-se a percentagem de ativador até deixar de ocorrer polimerização. Foram produzidas as seguintes placas (Tabela 7):

Tabela 7. Metodologia adotada para a otimização da quantidade de ativador.

Denominação	C10 (%)	C20P (%)	Racio C10/C10P	Análise Física	Análise Térmica	Ensaio Mecânico
				Densidade	DSC	Tração
1,5C10_0,9C20P	1,5	0,9	1,7	√	√	√
1,5C10_0,8C20P	1,5	0,8	1,9			
1,5C10_0,7C20P	1,5	0,7	2,1		√	
1,5C10_0,6C20P	1,5	0,6	2,5			
1,5C10_0,5C20P	1,5	0,5	3,0			

À semelhança do lote de resultados anteriores determinou-se a densidade, fizeram-se as respetivas análises térmicas, físicas e ensaios mecânicos a todas as placas.

Ensaio preliminar com fibras de carbono

Foi realizado um terceiro ensaio de carácter preliminar, inserindo fibras de carbono SGL SIGRATEx® C B310-45/SF-T240/12g pré tratadas no interior do molde com o objetivo de analisar a sua compatibilidade e adesão com a caprolactama. As fibras foram colocadas diretamente no molde e fixadas apenas através do seu aperto.

3.4.2. Equipamento pré-industrial

Após a finalização da construção do equipamento procedeu-se ao fabrico de provetes. Desses provetes fizeram-se análises FTIR.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização das matérias-primas

Para cada matéria-prima foram realizados três ensaios: DSC, FTIR e TGA.

4.1.1. Caprolactama

DSC

Na Figura 31 encontra-se o resultado da análise de DSC a uma amostra de caprolactama.

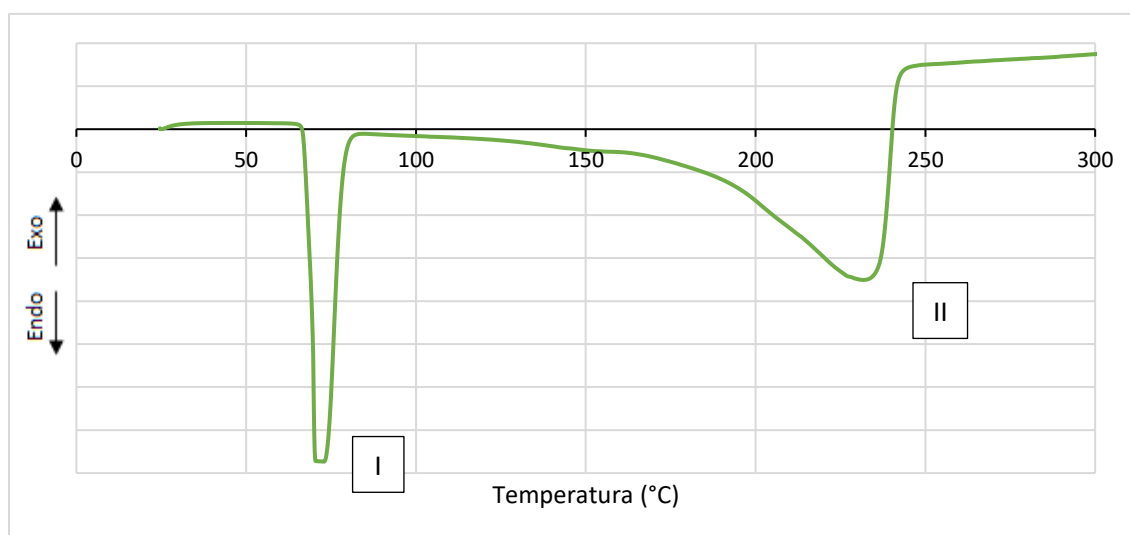


Figura 31. DSC de amostra de caprolactama.

Na figura anterior é possível identificar dois picos. A $\approx 70^{\circ}\text{C}$ observa-se um pico endotérmico (I) que corresponde à fusão da caprolactama. O pico (II) a $\approx 220^{\circ}\text{C}$ corresponde à degradação térmica da caprolactama.

A atribuição destes fenómenos a estes picos foi efetuada com base nos resultados disponíveis na literatura [45].

Assim, na Figura 32 apresenta-se uma análise DSC disponível na literatura. Trata-se de uma amostra de DSC feita a uma amostra de caprolactama contendo também um ativador e catalisador.

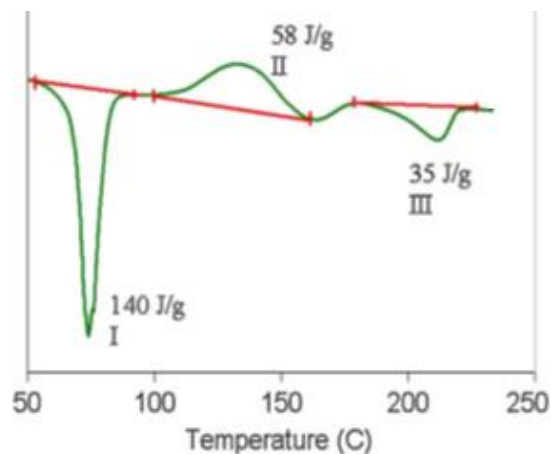


Figura 32. Análise DSC da caprolactama com ativador e catalisador [45].

Na figura anterior é possível observar três picos. O pico I ($\approx 70^{\circ}\text{C}$) corresponde à fusão da caprolactama.

O pico II ($\approx 140^{\circ}\text{C}$) é relativo à polimerização (fenómeno exotérmico). O pico III ($\approx 220^{\circ}\text{C}$) é relativo à fusão da PA6.

FTIR

Na Figura 33 apresenta-se o FTIR realizado a uma amostra de caprolactama.

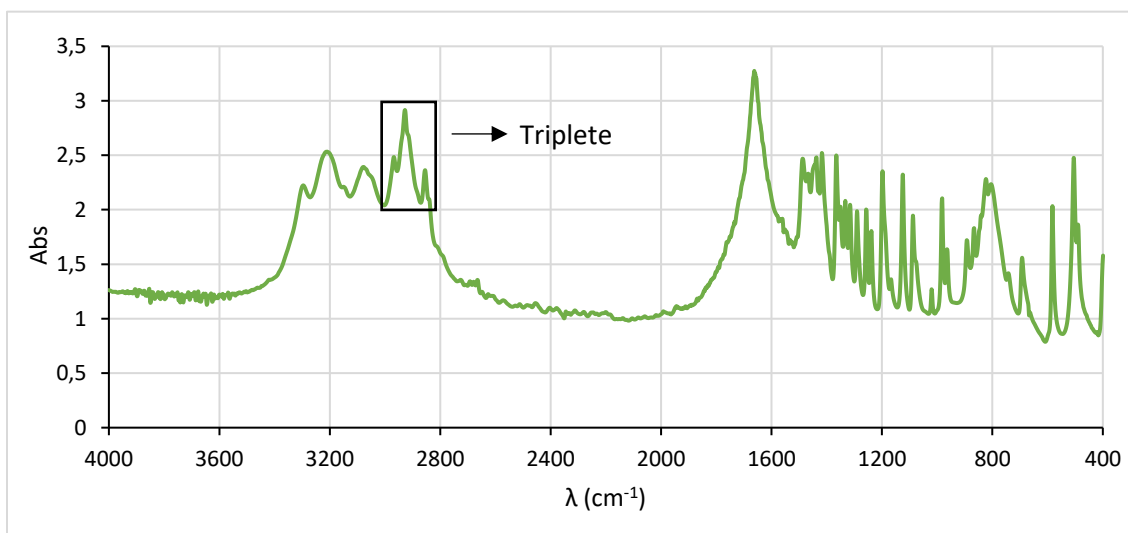


Figura 33. FTIR de amostra de caprolactama.

Pela natureza do espectro optou por não se fazer a identificação das bandas servindo estes espectros para efeitos comparativos. Na Figura 34 apresenta-se o espectro de infravermelhos de uma ϵ -caprolactamam comercial [46].

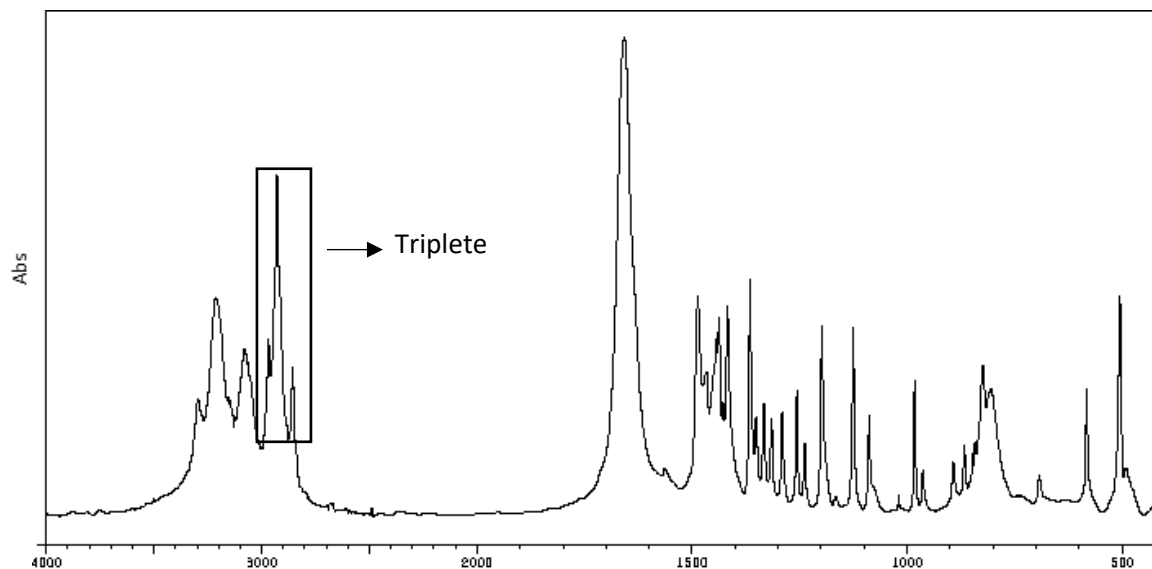


Figura 34. TGA refletindo a perda de massa da caprolactama [46].

Por comparação direta dos espectros sublinha-se a existência de uma sobreposição dos espectros, salientando-se aqui o triplete já assinalado.

TGA

Na Figura 35 apresenta-se o resultado da análise de TGA à caprolatama.

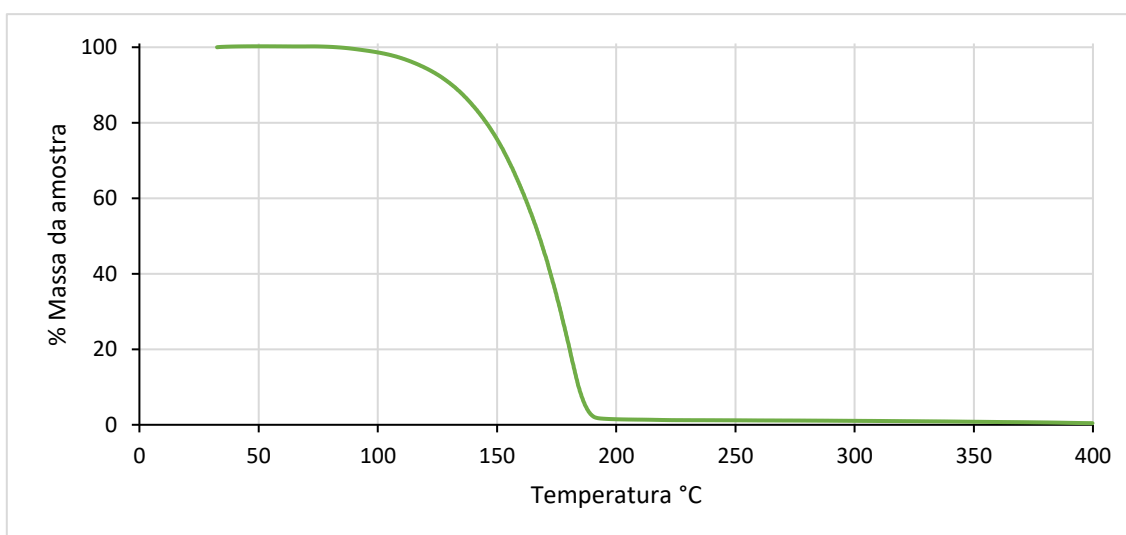


Figura 35. TGA refletindo a perda de massa da caprolactama.

Através da figura anterior conclui-se que a partir dos 190°C a quantidade de monômero é muito baixa. A sua volatilização faz com que se possa determinar a taxa de conversão em caprolactama através da análise TGA, conforme referido no capítulo 3.2. Esta taxa será apresentada na secção 4.3.

4.1.2. Ativador

DSC

A Figura 36 mostra o DSC efetuado a uma amostra do ativador Bruggolen® C20P.

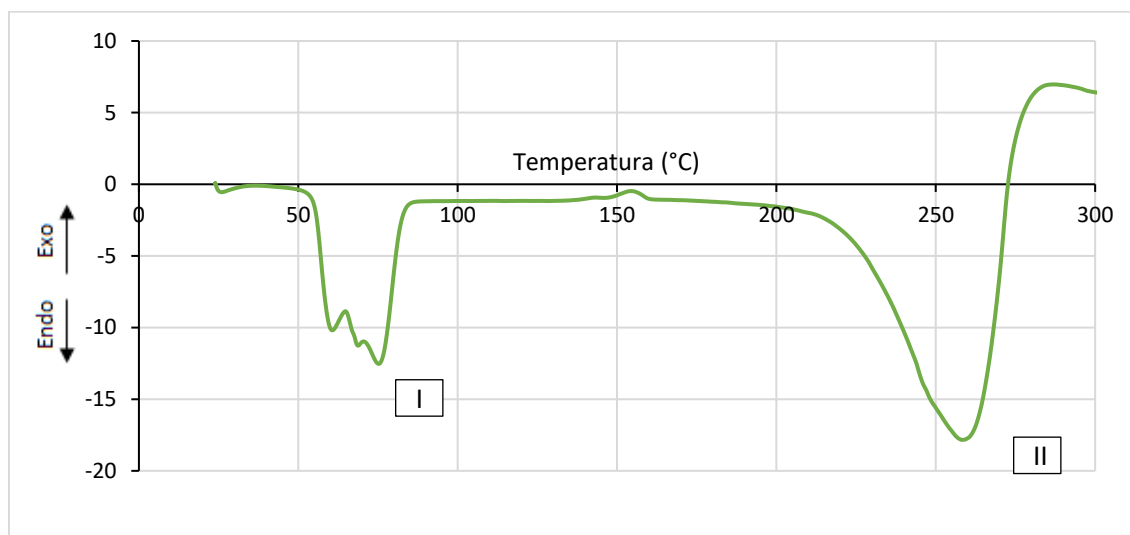


Figura 36. DSC de uma amostra de C20P.

Uma vez que o C20P inclui na sua composição química caprolactama, o DSC acaba por refletir essa presença, apresentando bandas nas mesmas regiões. Contudo, a banda que se inicia a ≈ 60 °C exibe múltiplos picos atribuídos ao C20P, à caprolactama e a espécies químicas existentes na mistura e de muito difícil interpretação. Comparativamente ao DSC da caprolactama, a degradação do C20P (II) ocorre a uma temperatura ligeiramente superior. É ainda visível um pico de natureza exotérmica (≈ 150 °C) atribuído à formação incipiente de PA6.

FTIR

Na Figura 37 encontra-se o FTIR realizado ao C20P.

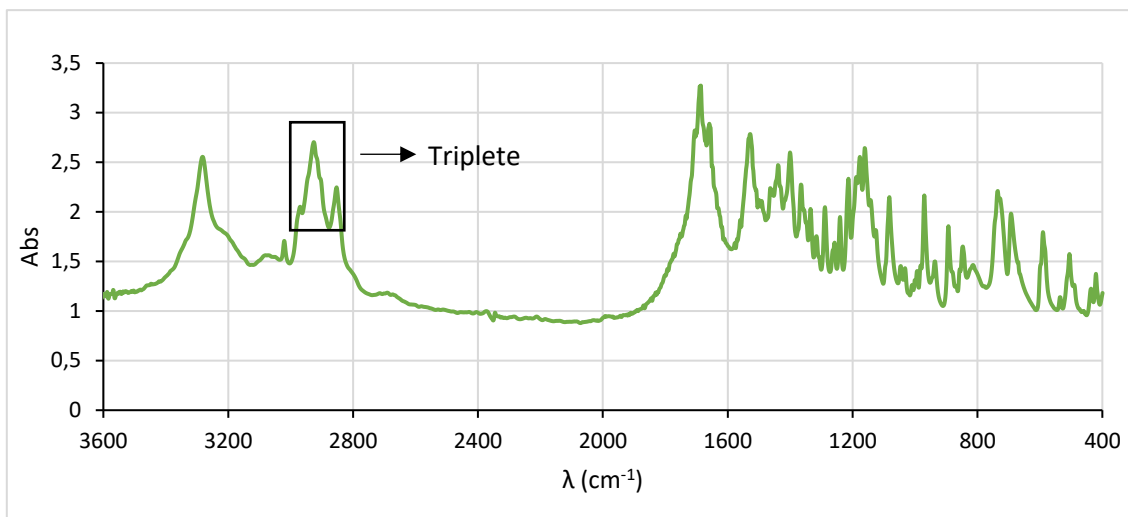


Figura 37. FTIR de uma amostras de C20P.

Pela natureza do espectro optou por não se fazer a identificação das bandas, servindo este espectro para efeitos comparativos.

Analisando por sobreposição os FTIR de caprolactama e C20P observam-se algumas diferenças quer para baixas, quer para altas frequências. Tal facto é atribuído à natureza dos componentes da mistura, sendo a caprolactama a principal responsável pela sobreposição dos picos.

TGA

A Figura 38 mostra o resultado do TGA realizado ao ativador.

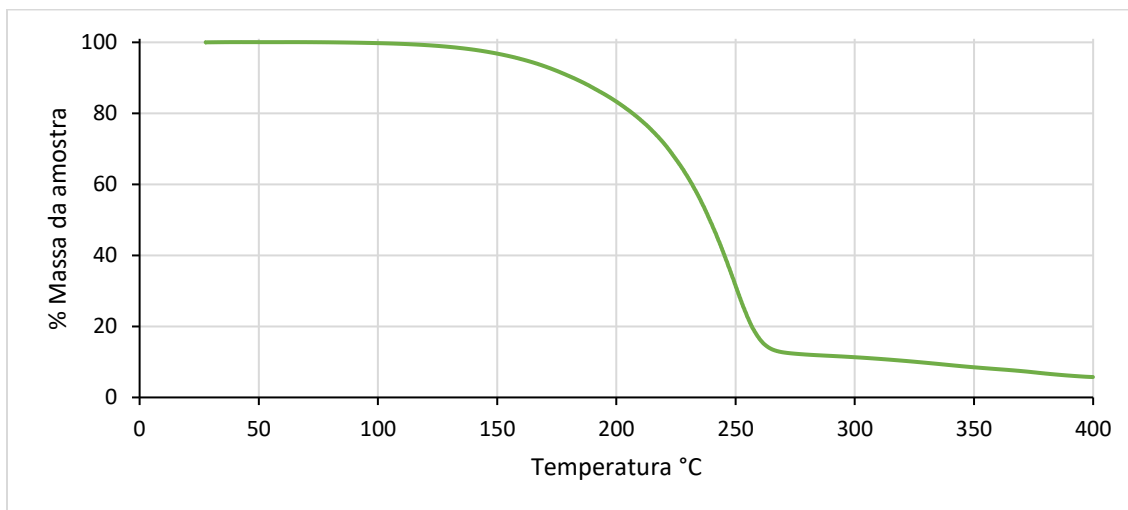


Figura 38. TGA refletindo a perda de massa da C20P.

Pela figura anterior verifica-se que o C20P inicia a sua perda de massa a aproximadamente 100°C. A partir dos 260°C resta apenas uma pequena fração do material correspondente. Esta temperatura corresponde à temperatura de degradação do resíduo verificada na análise DSC (Figura 36).

4.1.3. Catalisador

DSC

A Figura 39 mostra o DSC do catalisador Bruggolen® C10.

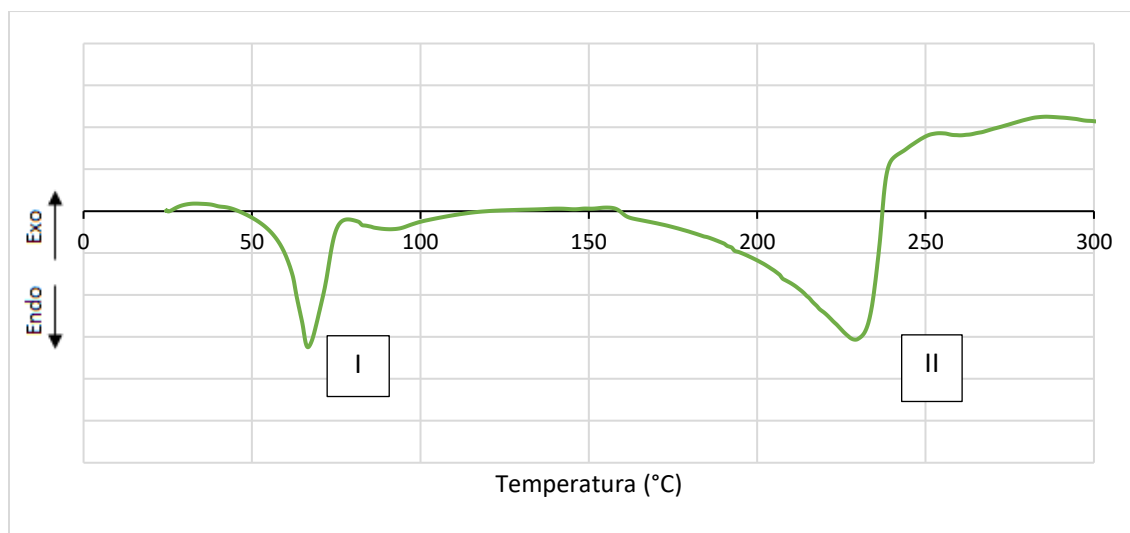


Figura 39. DSC de uma amostras de C10.

O C10 apresenta também caprolactama na sua composição. Assim o DSC apresenta picos aproximadamente nas mesmas regiões dos anteriores. A aproximadamente 70°C verifica-se a fusão do C10 (I) ocorrendo a sua degradação até aos 250°C (II).

FTIR

A Figura 40 apresenta o resultado do FTIR realizado a duas amostras de C10.

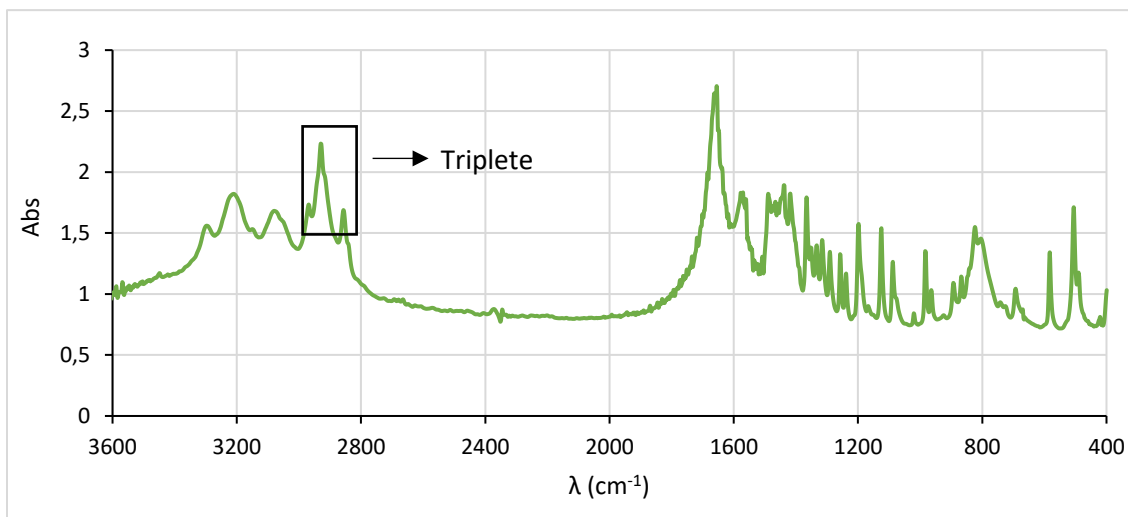


Figura 40. FTIR realizado a amostra de C10

À semelhança da situação referente ao C20P e à caprolactama, estes resultados servirão apenas para efeitos comparativos.

Um breve estudo comparativo entre os três espectros de FTIR permite identificar diferenças nas bandas de baixa e alta frequência. As bandas situadas entre os $\approx 2800\text{ cm}^{-1}$ e os $\approx 3000\text{ cm}^{-1}$ (triplete) são coincidentes nos três espectros e associados à caprolactama.

TGA

Na Figura 41 encontra-se o resultado do TGA relativo ao C10.

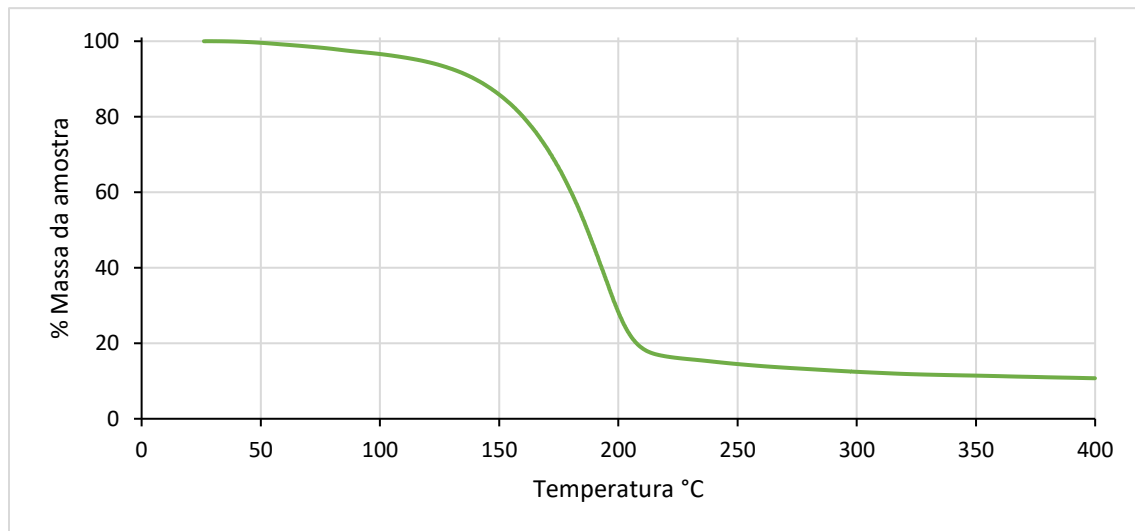


Figura 41. TGA refletindo a perda de massa da C10.

A perda de massa da amostra inicia-se a aproximadamente 50°C. É entre os 150°C e os 210°C que diminui mais consideravelmente. A partir dos 210°C resta apenas uma pequena fração de material correspondente ao resíduo.

4.2. Tecnologia

4.2.1. Câmara de vácuo adaptada

Na Figura 42 pode-se observar a câmara de vácuo após a transformação.



Figura 42. Imagem da estufa (esquerda) e da câmara de vácuo adaptada (direita)

Este equipamento permite utilizar vácuo de duas formas distintas: em toda a câmara ou apenas no molde, com o objetivo de facilitar o vazamento do material para o seu interior. Permite também a inertização de todo o sistema através da injeção de azoto.

A instalação é constituída por um copo de 250 mL (caprolactama + C10), um segundo de 100 mL (caprolactama + C20P) e um funil que conduz a mistura para o interior do molde. O aquecimento nos copos é feito através de cintas de aquecimento da Resitec VRI 24V-300W de dimensões $\varnothing 65 \times 75 \text{ mm}^2$ (copo de 250mL) e $\varnothing 50 \times 50 \text{ mm}^2$ (copo de 100mL). O sistema está equipado com termopares do tipo J para medição de temperatura. No molde são utilizadas resistências sob a forma de cartucho (Figura 43).



Figura 43. Resistência em cartucho Resitec.

Na Figura 44 apresenta-se um esquema do interior da câmara de vácuo adaptada (a) e uma fotografia do seu interior com respetivo painel de controlo (b).

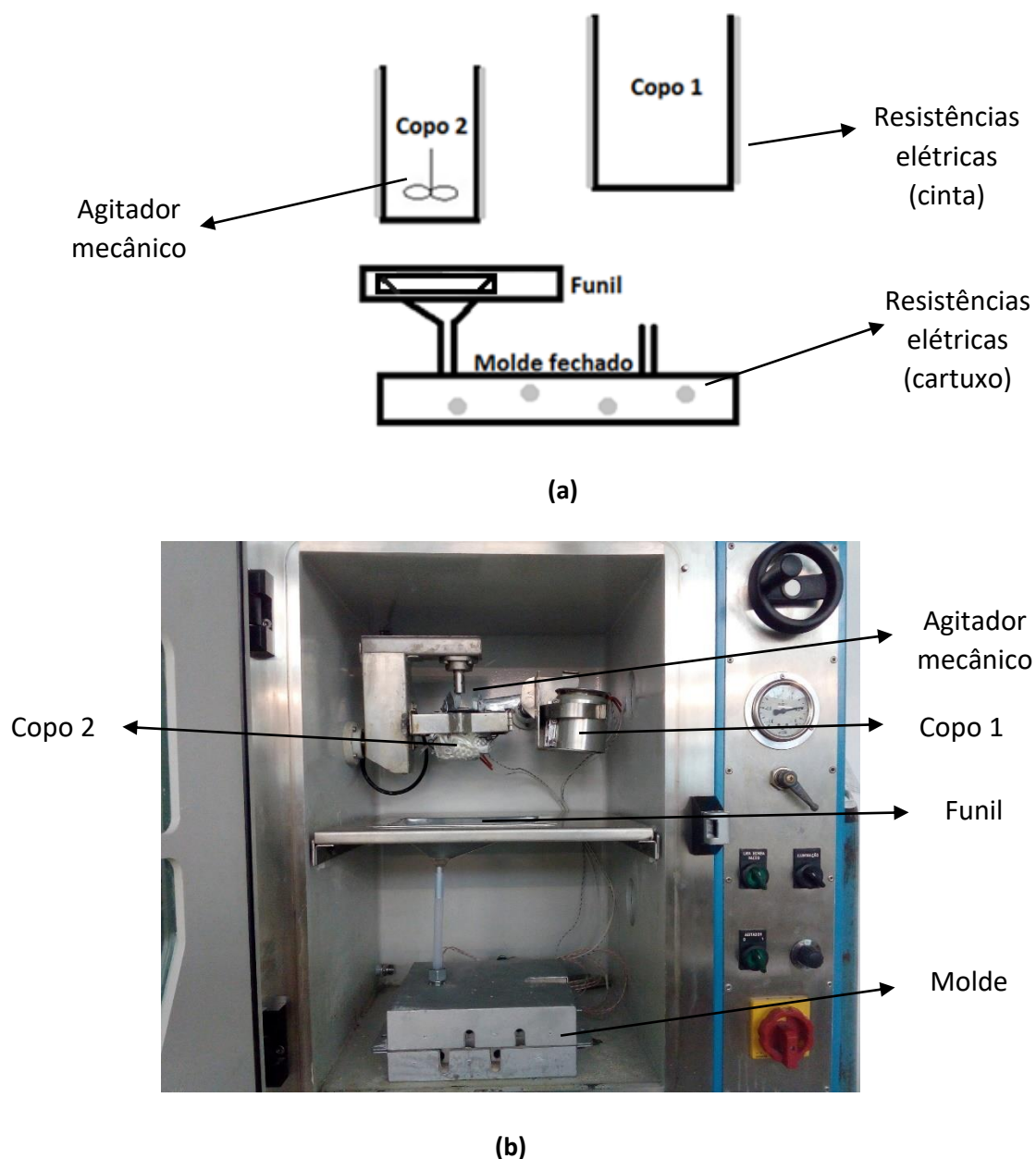


Figura 44. Esquema do interior da câmara de vácuo adaptada (a) e fotografia do seu interior com respetivo painel de controlo (b).

Após a fusão, o copo 1 é inclinado na direção do copo 2 permitindo o vazamento. No copo 2 a mistura é homogeneizada através de um agitador mecânico sendo posteriormente vazada para o funil, que alimenta o molde (Figura 45).



Figura 45. Vazamento do copo 1 para o copo 2 (esquerda) e do copo 2 para o funil (direita).

Moldes

Foram fabricados três moldes em alumínio: molde provete, molde chapa aberto e molde chapa. Na Figura 46 encontra-se uma imagem do molde provete e da sua respetiva cavidade.



Figura 46. Imagem do molde provete (esquerda) e da sua cavidade (direita)

O molde provete, tal como o nome indica, tem por objetivo a produção de um provete de pequena dimensão. A razão prende-se com a poupança de matérias-primas durante a fase de otimização do processo. Este molde é fechado através de 6 parafusos. A sua vedação é assegurada por um o-ring em Viton®. A cavidade tem uma dimensão de 100x20x2 mm³ o que corresponde a um volume de 4 mL. O molde é aquecido através de quatro resistências Resitec de cartucho com 10mm de diâmetro, 175mm de comprimento apresentando uma potência combinada de 1 200 W (Figura 43).

Na Figura 47 encontra-se uma imagem do molde chapa aberto.



Figura 47. Imagem do molde chapa aberto

O molde com a cavidade aberta foi projetado para que se pudesse ver a reação de polimerização a ocorrer. Produz uma placa com $100 \times 100 \times 2 \text{ mm}^3$ correspondendo a um volume de 20 mL. O aquecimento é feito de forma similar ao do molde provete.

Posteriormente foi produzido o molde chapa (Figura 48). Este é fechado e tem um formato semelhante ao molde aberto. No entanto produz placas com 4mm de espessura.

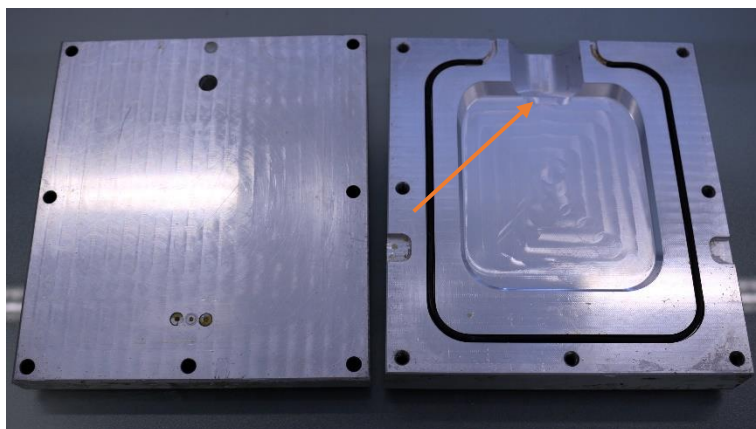


Figura 48. Imagem do molde chapa

Conforme se pode observar na Figura 48, o molde apresenta um alimentador na sua entrada indicado através da seta laranja. Este alimentador foi desenhado com o objetivo de compensar as contrações ocorridas durante o processo de polimerização. O molde é usado na posição vertical (Figura 49).



Figura 49. Imagem da montagem do molde no equipamento

O molde está envolvido por uma caixa isoladora para diminuir as perdas de calor, facilitar o seu manuseamento e evitar o aquecimento excessivo da câmara de vácuo.

Sistema de controle

A temperatura é ajustada através de três controladores PID (Figura 50).

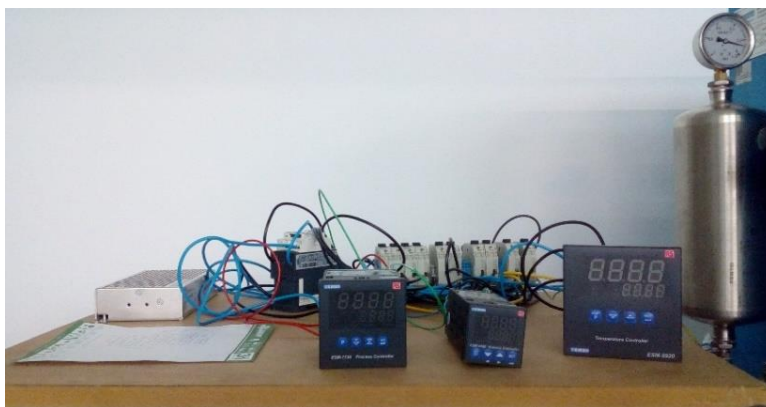


Figura 50. Controladores de temperatura PID

Os controladores RS ESM-7730, RS ESM-9920 e RS ESM-4450 regulam a temperatura do molde, do copo maior e do copo menor, respetivamente.

A nível de alimentação conta com uma fonte Schneider Electric ABL1 RPM 24042 de 24V DC e 100W. Está equipado com dez disjuntores Schneider Electric GB2-CB07. Quatro

para as resistências de cartucho do molde, dois para as resistências do copo, três para os controladores e um para a fonte de alimentação.

4.2.2. Equipamento pré-industrial

Com a experiência do desenvolvimento da câmara de vácuo adaptada, evoluiu-se para um novo equipamento, aqui designado por equipamento pré-industrial.

Este equipamento divide-se nos seguintes componentes: reservatórios, cabeça de mistura e molde.

Reservatórios

Neste equipamento são igualmente utilizados dois recipientes, de diâmetro 70mm e profundidade 160mm com uma capacidade máxima conjugada de $\approx 1\,200$ mL.

Na Figura 51 apresenta-se uma vista isométrica e em corte de um destes recipientes.

Para inertizar o sistema, após a colocação de material pelas respectivas aberturas das torneiras (1), os reservatórios são submetidos a vácuo (2) seguindo-se uma injeção de azoto até 3 bar pelo orifício do lado oposto (3). Entre o tanque, a tampa e a peça que suporta o motor de cada tanque, a vedação é assegurada através de o-rings (4.1 e 4.2). Entre a tampa e o veio a estanquicidade é feita através de um retentor (5) (Figura 52).



Figura 52. Retentor NAK (5) utilizado para a estanquicidade em redor do veio.

De forma a centrar e posicionar corretamente o veio desenvolveu-se um casquilho em nylon (6) (Figura 53).

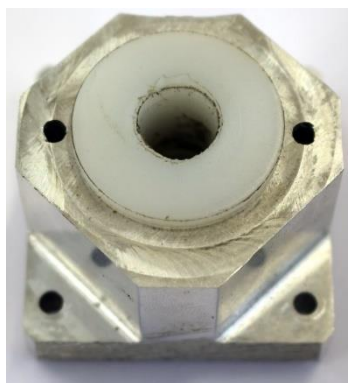


Figura 53. Casquilho (6) utilizado para centrar o veio.

O calor é gerado através de quatro resistências em cartucho da Resitec iguais às utilizadas nos moldes. Estas são colocadas no interior dos furos verticais presentes em cada um dos cantos dos recipientes (7).

Os materiais presentes no seu interior são fundidos, homogeneizados e agitados mecanicamente através de um conjunto de duas pás (8) impulsionadas por motores passo a passo Nanotec ST4118L1804-A (9) (Figura 54).



Figura 54. Motor passo a passo (9) Nanotec ST4118L1804-A.

O motor transmite a força ao veio através de um acoplador mecânico fabricado em aço, presente na Figura 55 (10).



Figura 55. Acoplador mecânico (10).

Para evitar que o calor dos recipientes danifique os motores é utilizada uma tira de material isolante (11).

De seguida a mistura segue por uma mangueira flexível e aquecida até ao interior do equipamento. O fecho de uma válvula garante que o líquido não retorne ao equipamento.

A Figura 56 mostra uma foto dos recipientes devidamente montados.

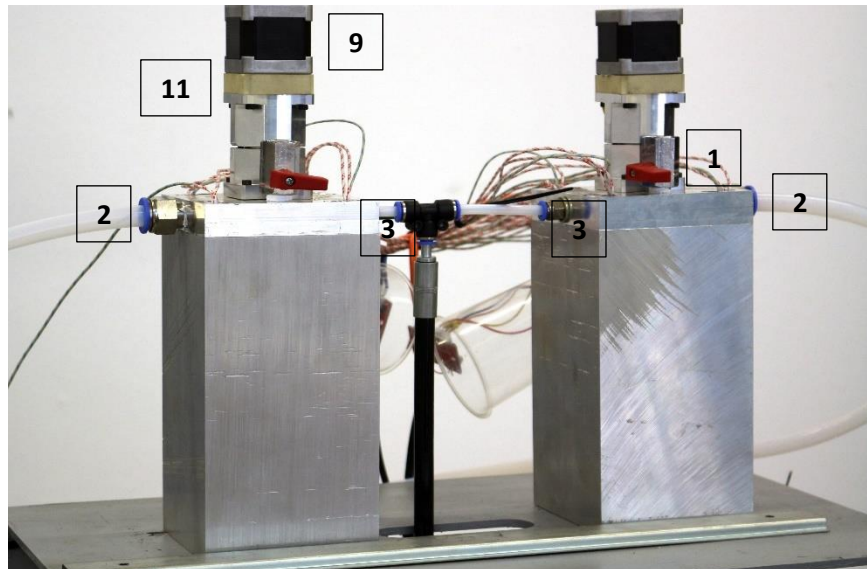


Figura 56. Reservatórios com tubagens (vácuo e azoto) e sistema elétrico (resistências e motores) acoplados.

Cabeça de mistura

Em T-RTM, dois aspetos fundamentais para que se consiga obter um produto com boas propriedades mecânicas são uma excelente homogeneização e um baixo tempo de residência da formulação na cabeça de mistura. Tal prática permite que a viscosidade da mistura se mantenha baixa o que potencia um melhor envolvimento das fibras de carbono pela matriz.

Para tal, foi projetada uma cabeça de mistura por impacto, seguindo o princípio abordado no Capítulo 2.3. O desenho CAD encontra-se na Figura 57 e na Figura 58.

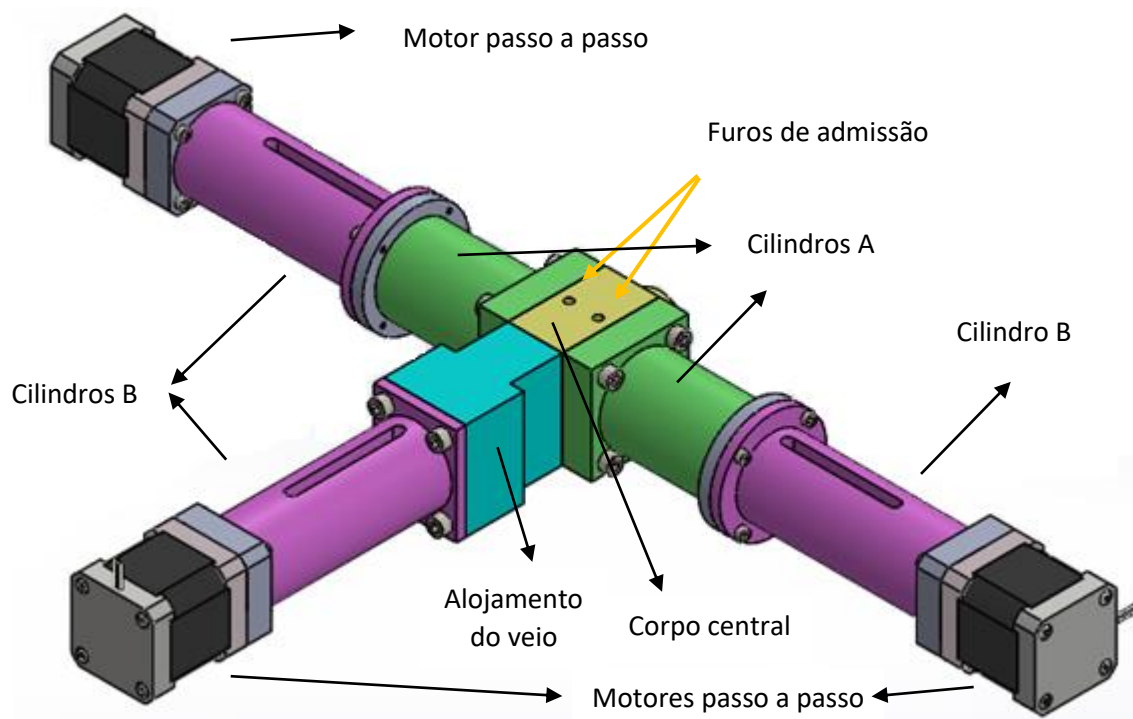


Figura 57. Vista isométrica da cabeça de mistura.

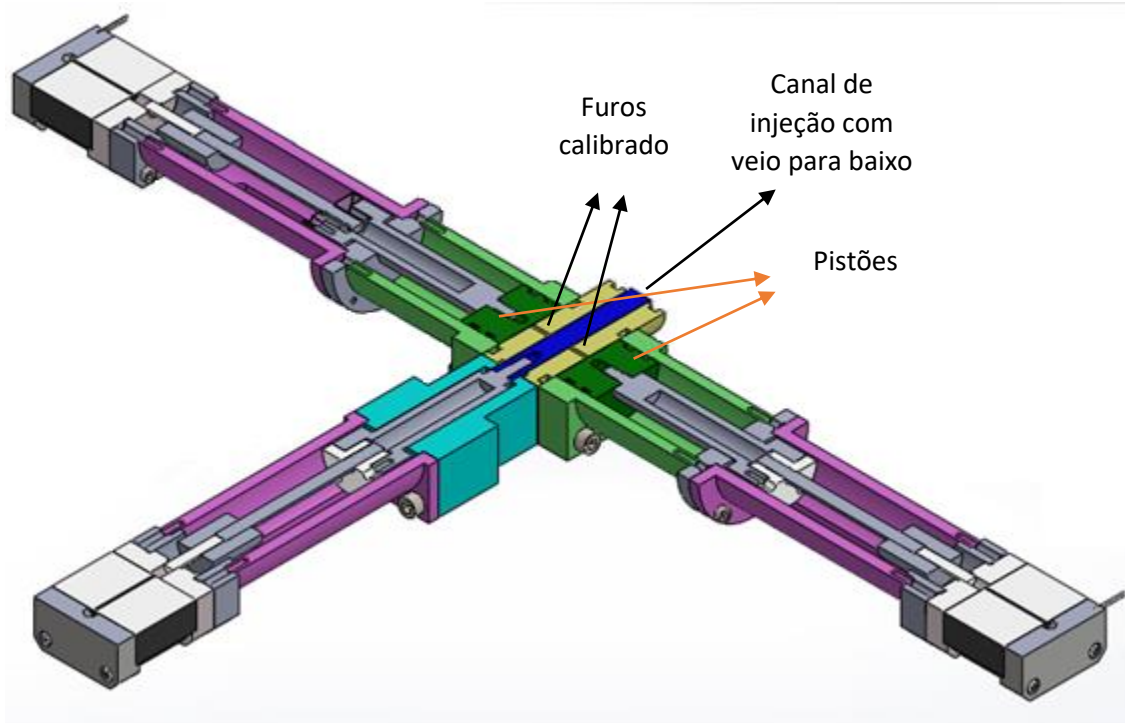


Figura 58. Vista isométrica em corte da cabeça de mistura.

No interior do corpo central ocorre a homogeneização da mistura por impacto.

Nos cilindros A é onde se doseia a quantidade de material a injetar e se faz a sua projeção através do movimento dos pistões.

O veio tem como principal função aumentar a compactação no interior do molde.

Nos cilindros B é onde se situa o mecanismo que transforma o movimento rotacional dos três motores passo a passo (presentes nas suas extremidades) num movimento linear.

A solução encontrada foi integrada numa mesa de acordo com a Figura 59.

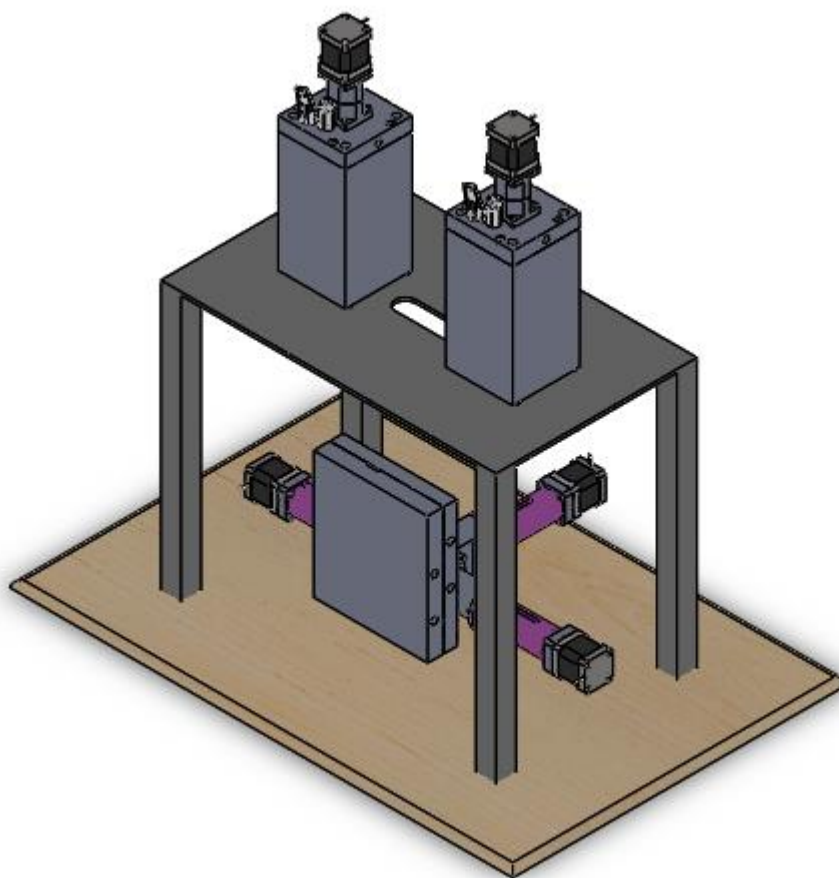


Figura 59. Integração dos recipientes, molde e cabeça de mistura.

A fotografia com todo o sistema montado está na Figura 60.

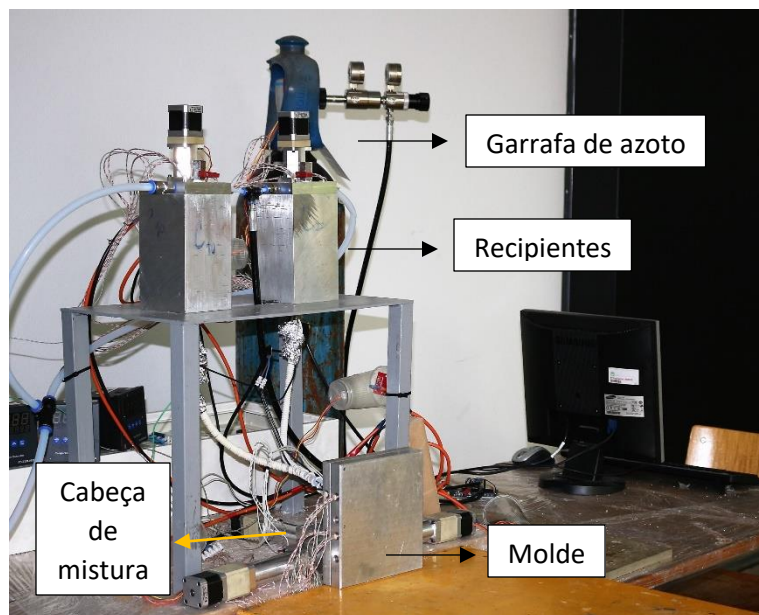


Figura 60. Diferentes constituintes do equipamento pré-industrial.

Princípio básico de funcionamento

- 1) O processo é iniciado na cabeça de mistura com a injeção de azoto. A presença de azoto tem o objetivo de limpar e inertizar o sistema.
- 2) À medida que os pistões recuam a mistura presente em cada um dos tanques alimenta o interior dos cilindros A. O volume a ser injetado é definido consoante o curso percorrido pelos pistões.
- 3) A injeção faz-se, uma vez mais, através da movimentação dos pistões. O líquido não retorna aos tanques devido a uma válvula colocada à entrada do equipamento.
- 4) De seguida o veio avança para proceder à compactação do material no interior do molde.

Motores, conversão de movimento e controlo

Como já foi referido, os motores laterais exercem força no pistão que se move ao longo do cilindro projetando, assim, o fluido pelo orifício calibrado. Para que ocorra uma boa homogeneização é necessário assegurar que o líquido, ao passar nesse orifício, atinja um determinado número de Reynolds (Re). A fórmula para o cálculo do Re é a seguinte:

$$R_e = \frac{\rho \times D \times V}{\mu} \quad (3)$$

Em que:

- ρ : massa específica [kg/m³];
- D: diâmetro do orifício [m];
- V: velocidade do fluído [m/s];
- μ : viscosidade [Pa.s].

Gomes [36] e Fonte [47] para viscosidades na ordem dos 1-20 cP, definiram valores de R_e de 100 a 600 como sendo os mais apropriados para se obter uma boa homogeneização. Este equipamento pré-industrial permite atingir estes valores.

O motor de topo exerce força sobre o veio que, por sua vez, irá compactar o molde.

Com os motores passo a passo utilizados é possível obter-se uma elevada precisão. Para converter o movimento rotativo do motor num movimento linear (axial) foi desenvolvido o mecanismo esquematizado na Figura 61.

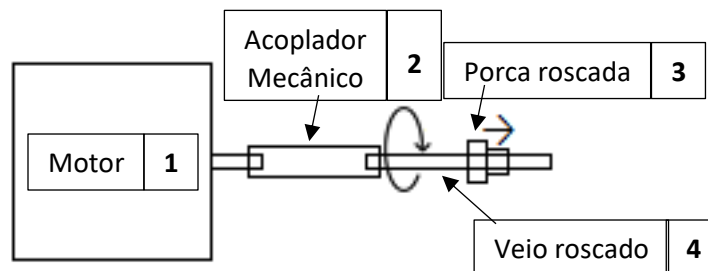


Figura 61. Esquema do mecanismo de transformação do movimento rotativo em linear.

O desenho 3D do sistema encontra-se na Figura 62.

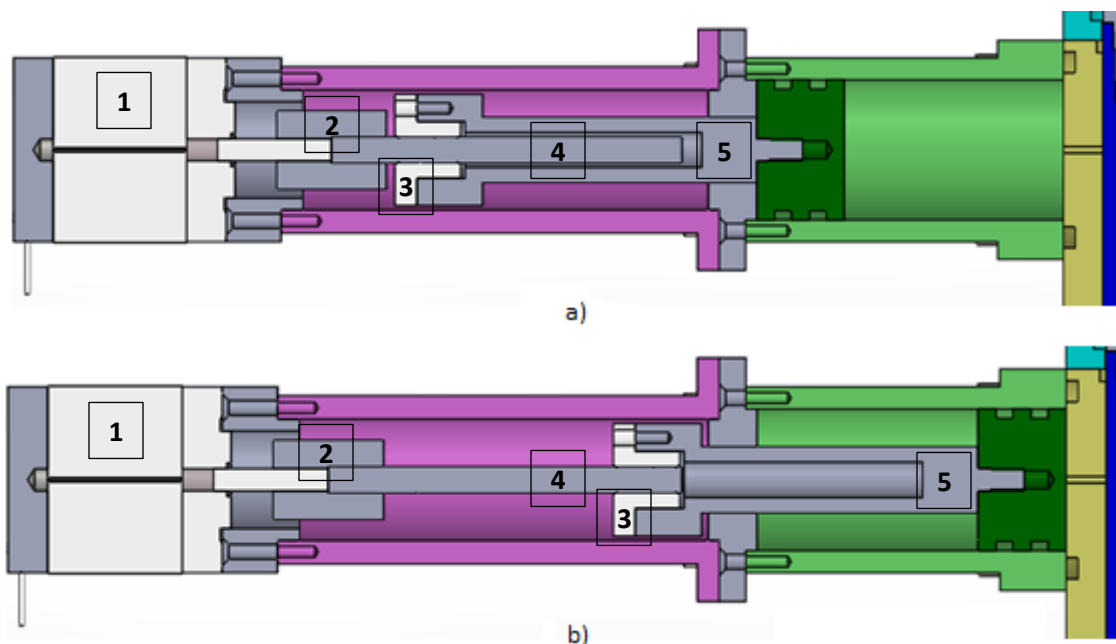


Figura 62. Sistema de transformação do movimento rotativo em linear do pistão recuado (a) ou estendido (b).

Este sistema conta, para além do já referido motor passo a passo (1), com um acoplador mecânico 5/5mm (2), uma porca roscada Nanotec LSNUT-T6X2-F (3), um veio roscado Nanotec ZST6-2-300-1 (4) e uma peça de ligação ao pistão (5).

O movimento rotativo do motor é transmitido ao veio roscado T6 com passo de 2 e 80 mm de comprimento através do acoplador mecânico. A rotação destes elementos faz a porca mover-se linearmente sobre o veio. A peça de ligação conecta o veio ao pistão transmitindo-se, assim, o seu movimento. Foi também criado um sistema de guiamento que procura assegurar que o pistão (ou veio) não apresenta movimento rotativo.

O sistema do motor de topo é equivalente, conforme se pode observar na Figura 63, mas em vez de estar conectado a um pistão está ligado a um veio (6). Para este fim adaptou-se um extrator de molde: foi retirada a cabeça e efetuada a furação.

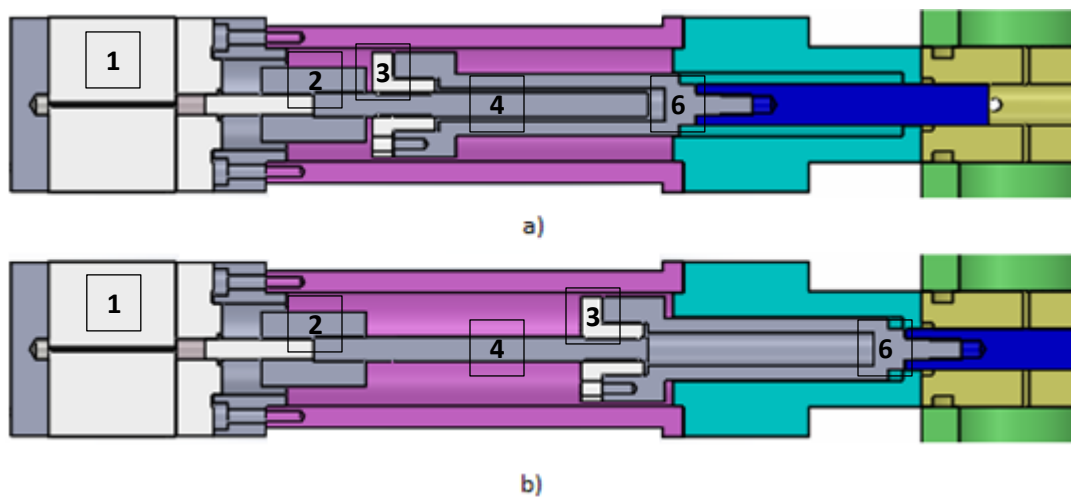


Figura 63. Sistema de conversão do movimento rotativo em linear. (a) veio recuado (b) estendido.

Sistema de Controlo

Para o sistema T-RTM é fundamental criar três zonas de temperaturas (Figura 64):

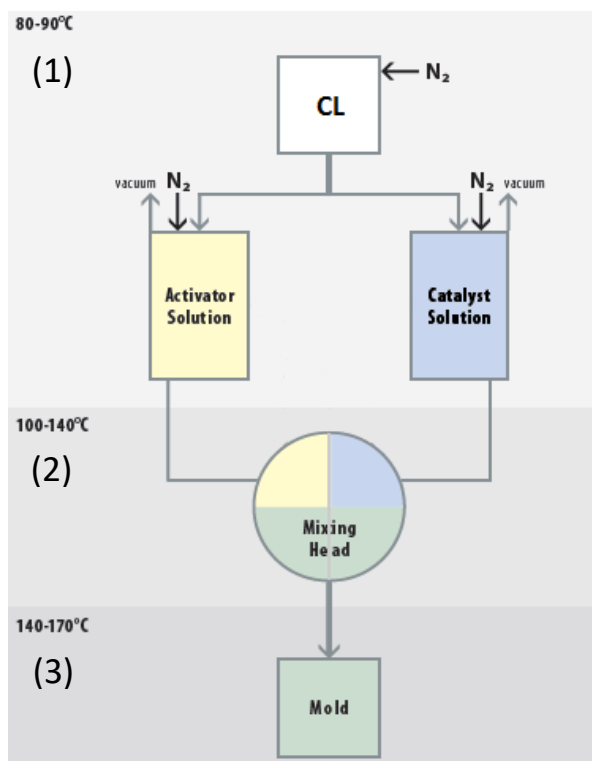


Figura 64. Esquema do gradiente de temperatura no equipamento [48].

A temperatura nos tanques e nos tubos flexíveis (1) pode variar entre os 80-90°C. Os cilindros da cabeça de mistura (2) podem atingir os 100-140°C. O molde (3) atinge temperaturas na ordem dos 140-170°C de forma a promover a polimerização.

O controlo de temperatura é feito através de quatro controladores de temperatura PID RS ESM-9920: para os tanques, mangueiras, cabeça de mistura e molde.

O controlo e programação dos motores é feito através de um Arduino Mega 2560 R3. O Arduino é conectado a um Big Easy Drive que tem a função de enviar a potência necessária aos motores.

Relato de algumas dificuldades

Transmissão da potência dos motores

Para a movimentação dos pistões tentou-se adquirir um motor com o sistema de transformação de movimento rotativo em movimento linear incorporado. A solução seria o motor passo a passo Nanotec L4118L1804-T6x1-A, apresentado na Figura 65.

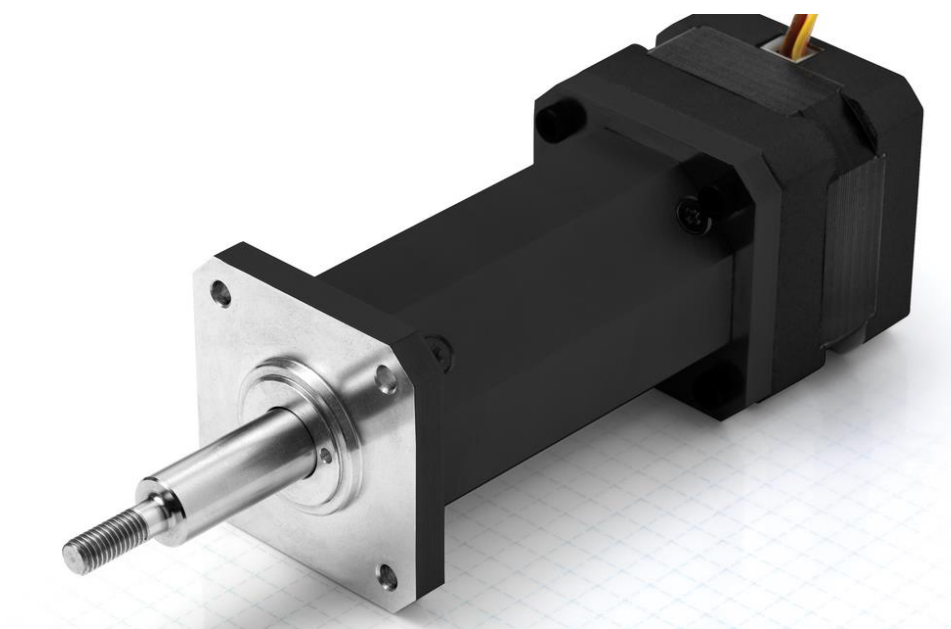


Figura 65. Motor Nanotec L4118L1804-T6x1-A [49].

Não tendo sido possível adquirir, em tempo útil, o referido motor optou-se por desenvolver uma solução a partir de um motor passo a passo convencional. O acoplador mecânico comercial, inicialmente utilizado, é helicoidal para permitir que qualquer

desalinhamento existente seja compensado pela sua flexibilidade, salvaguardando os rolamentos do motor.

Porém, a sua deformação faz com que não tenha a resistência mecânica necessária nem a precisão que se procura. Na Figura 66 mostra-se o acoplador num estado inicial (1), após deformação plástica (2) e após rotura (3).



Figura 66. Deformação plástica do acoplador mecânico inicialmente utilizado.

A primeira solução adotada foi o fabrico de uma peça mais sólida, mas que pela sua constituição, ainda permitisse alguma flexibilidade. Foi escolhido um material polimérico, para esse efeito: o nylon. A comparação entre as duas peças está na Figura 67.



Figura 67. Comparação do novo acoplador em Nylon com o inicialmente utilizado

Apresentando uma flexibilidade muito inferior, este novo acoplamento, permite uma precisão de doseamento superior. No entanto, sendo um material com um desempenho mecânico inferior, não apresenta a fiabilidade desejada. As roscas onde os pernos se fixam não permitiam um bom aperto e facilmente se danificavam fazendo com que os veios se soltem provocando a imobilização dos pistões.

A solução adotada foi o fabrico de uma peça semelhante em aço, como já apresentado na Figura 55.

Ainda que este acoplador permita um maior aperto e tenha uma maior resistência mecânica não apresenta a flexibilidade desejada. Através do aperto dos pernos é muito difícil garantir que os veios fiquem completamente alinhados.

O maior comprimento do novo veio deve-se à necessidade de adicionar material isolante para proteger o motor do calor proveniente do restante equipamento (Figura 68).

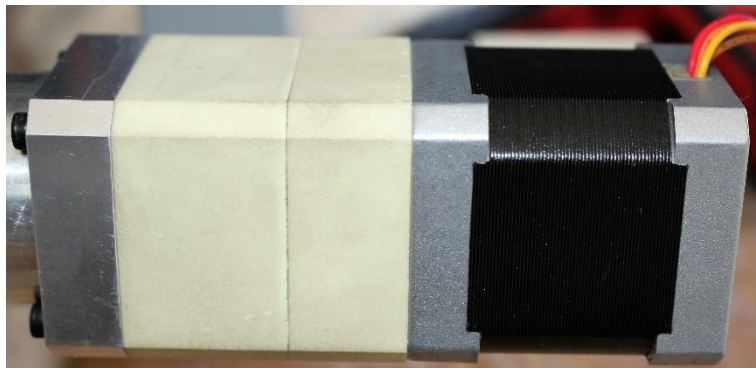


Figura 68. Aumento do material isolante para proteção térmica do motor.

Degradação dos O-rings

A vedação entre os pistões e os cilindros é feita através de o-rings. Também os o-rings estão sujeitos a calor e desgaste. Os primeiros o-rings utilizados no equipamento foram de fluorocarbono (FKM), vulgarmente conhecidos por Viton®. Foram escolhidos devido à sua capacidade de resistir a temperaturas até 200°C e serem compatíveis com a caprolactama [50]. No entanto, verificou-se que expandiam ao fim de apenas alguns ensaios provocando o bloqueamento dos pistões.

O desgaste dos o-rings provoca também a contaminação do veio (a) e dos cilindros (b), como se pode ver na Figura 69.



(a)



(b)

Figura 69. Efeito de contaminação devido ao desgaste dos o-rings no veio (a) e nos cilindros (b).

A contaminação destes componentes mecânicos é muito prejudicial para o fabrico da PA6. A solução seguinte passou pela utilização de o-rings em silicone. Embora apresentem uma maior durabilidade têm igualmente de ser substituídos com bastante frequência. A Figura 70 mostra parte de um provete contaminado com material proveniente dos o-rings (em silicone):

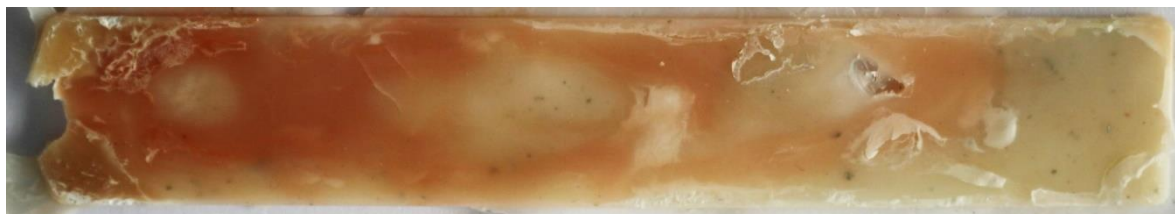


Figura 70. Efeito de contaminação com material do o-ring no provete.

Degradação do Casquilho

Conforme se pode ver na Figura 71, o casquilho em nylon a temperaturas elevadas também não resistiu ao atrito.



Figura 71. Degradação do casquilho em Nylon a temperaturas elevadas devido ao atrito.

Para resolver este problema adotou-se um material com o nome comercial de Ertalon® 4.6, uma poliamida com elevada resistência ao desgaste mecânico a temperaturas elevadas, elevada rigidez e boa maquinabilidade adequada a este tipo de aplicação (Figura 72).



Figura 72. Casquilho em Ertalon® 4.6.

Entupimento da cabeça de mistura

Um outro problema prende-se com o entupimento do equipamento. Esta situação pode ocorrer se ocorrer polimerização entre o veio e o furo levando ao bloqueio dos orifícios da cabeça de mistura, como se pode ver na Figura 73.



Figura 73. Sujidade acumulada no corpo central

Para minimizar este problema é importante ter um controlo de temperatura apertado e efetuar limpezas regulares em todo o equipamento.

4.3. Análise ao material obtido

4.3.1. Câmara de vácuo adaptada

Otimização da quantidade de catalisador

A Figura 74 mostra as placas de PA6 obtidas na câmara de vácuo adaptada resultantes do estudo de otimização de quantidade de catalisador.

De relembrar que à amostra, por hipótese, denominada por 2,5C10_1C20P corresponde uma composição com 2,5% de C10 (catalisador) e 1% de C20P (ativador) (% em peso em relação à massa total da amostra).

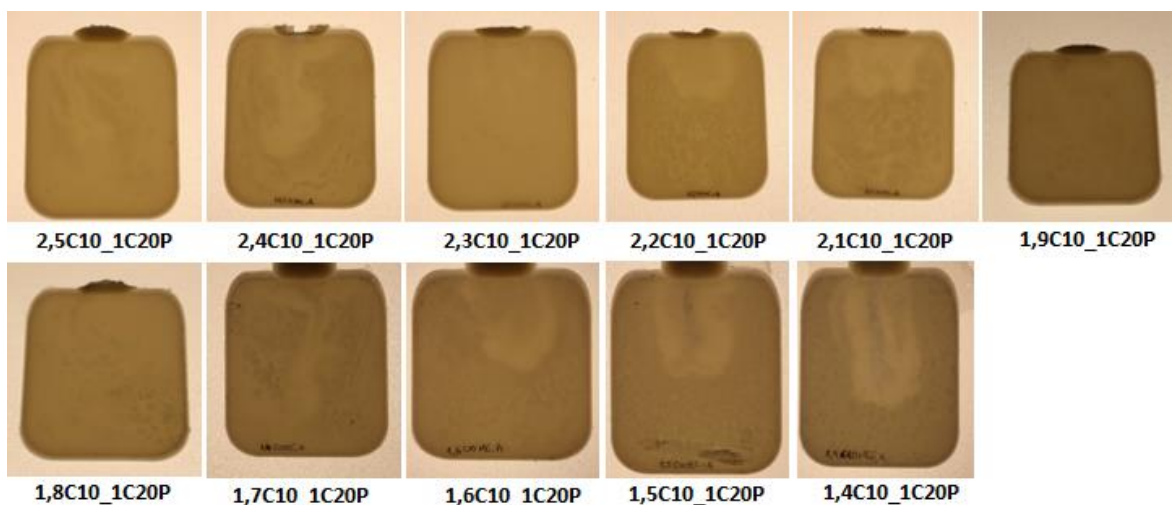


Figura 74. Placas obtidas na câmara de vácuo adaptada no estudo de otimização de C10.

Da figura anterior observa-se que há problemas de homogeneização em algumas misturas, o que indica que o processo tem de ser melhorado. Mesmo sabendo da existência deste problema, procedeu-se à determinação de algumas das propriedades dos materiais obtidos.

Densidade

Os resultados da densidade aparente dos provetes obtidos a partir das placas anteriores foram os seguintes:

Tabela 8. Densidade das placas obtidas no processo de otimização da quantidade de C10.

Amostra	Densidade média (g/cm ³)
2,5C10_1C20P	1,14
2,4C10_1C20P	1,13
2,3C10_1C20P	1,14
2,2C10_1C20P	1,11
2,1C10_1C20P	1,13
2,0C10_1C20P	1,14
1,9C10_1C20P	1,13
1,8C10_1C20P	1,13
1,7C10_1C20P	1,13
1,6C10_1C20P	1,13
1,5C10_1C20P	1,12
1,4C10_1C20P	1,11

Os valores de densidade mostram pequenas variações, pouco superiores ao erro experimental ($\approx 0,01 \text{ g/cm}^3$) não sendo, por isso, significativas. Os valores de densidade estão de acordo com a literatura para PA6 os valores foram: entre $1,10$ e $1,20 \text{ g/cm}^3$ [51, 52].

DSC

Na Figura 75 apresenta-se uma análise de DSC do provete 2,2C10_1C20P, representativa de toda a série estudada.

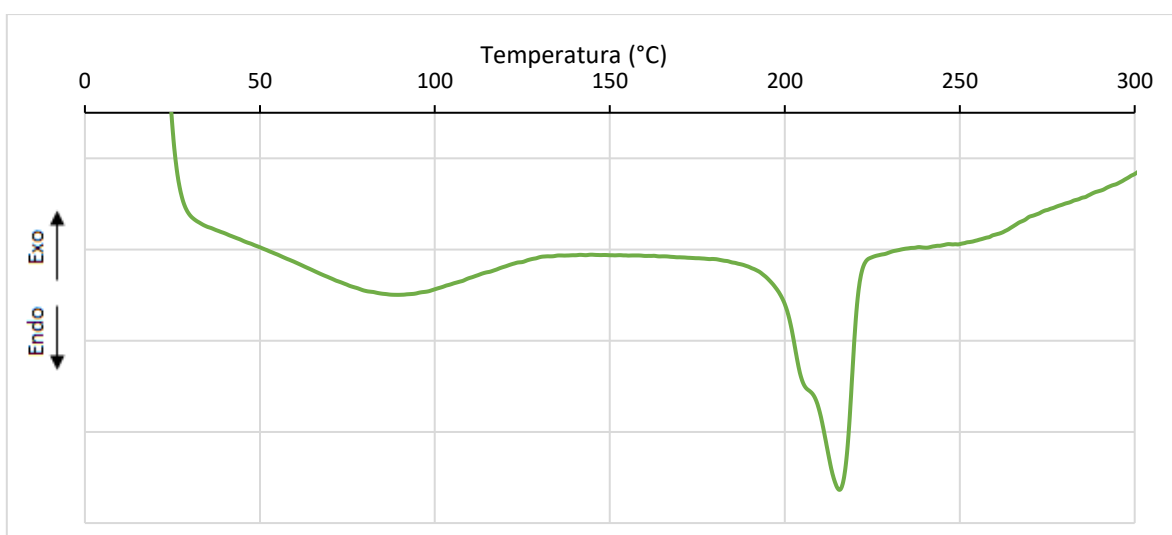


Figura 75. DSC do provete 2,2C10_1C20P obtido no processo de otimização do C10.

Salienta-se a existência de um fenómeno endotérmico em torno dos 220°C atribuído à fusão do material.

Este ensaio iniciou-se a uma temperatura de 25°C que não permitia uma correta avaliação dos fenómenos que ocorrem a baixas temperaturas. Para obter informação a temperaturas mais baixas repetiu-se o ensaio da amostra 2,2C10_1C20P usando azoto como gás de arrefecimento. Assim a leitura iniciou-se a temperaturas inferiores (negativas) procurando uma maior estabilidade na zona em questão (Figura 76).

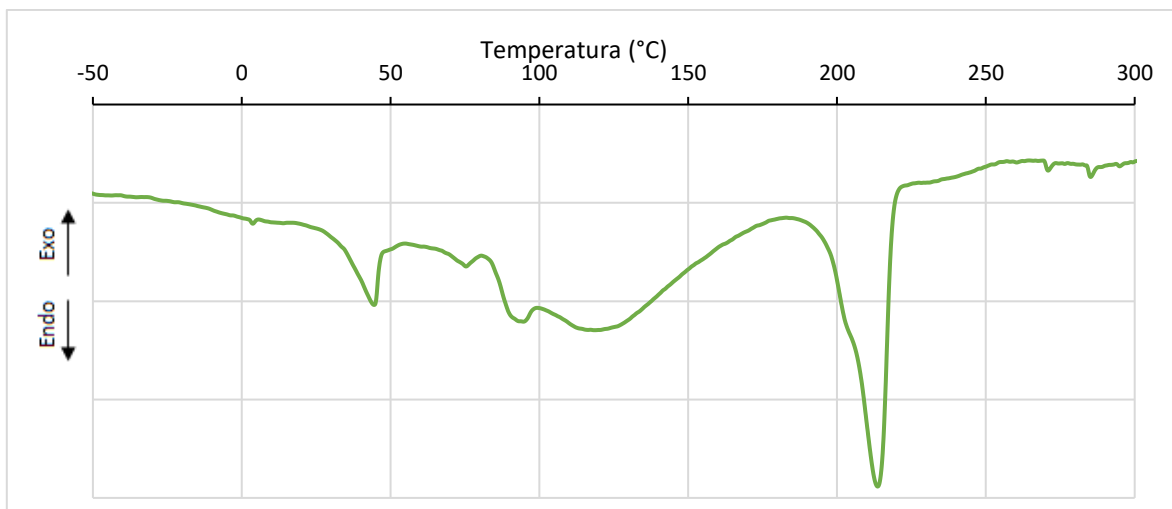


Figura 76. DSC do provete 2,2C10_1C20P obtido no processo de otimização do C10 utilizando azoto liquido.

Comparando a figura anterior com a Figura 75, é possível identificar um novo pico a $\approx 50^\circ\text{C}$ que corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g) da PA6 [53].

O segundo pico, já identificado, é relativo à fusão do material ($\approx 220^\circ\text{C}$).

Como termo de comparação com a amostra 2,2C10_1C20P foi feita uma análise DSC a uma amostra comercial PA6 da BASF: ULTRAMID* B3S INCOLOR [54], presente na Figura 77. Procedeu-se também à comparação do T_g de cada uma (Figura 78) com base nos seus DSC.

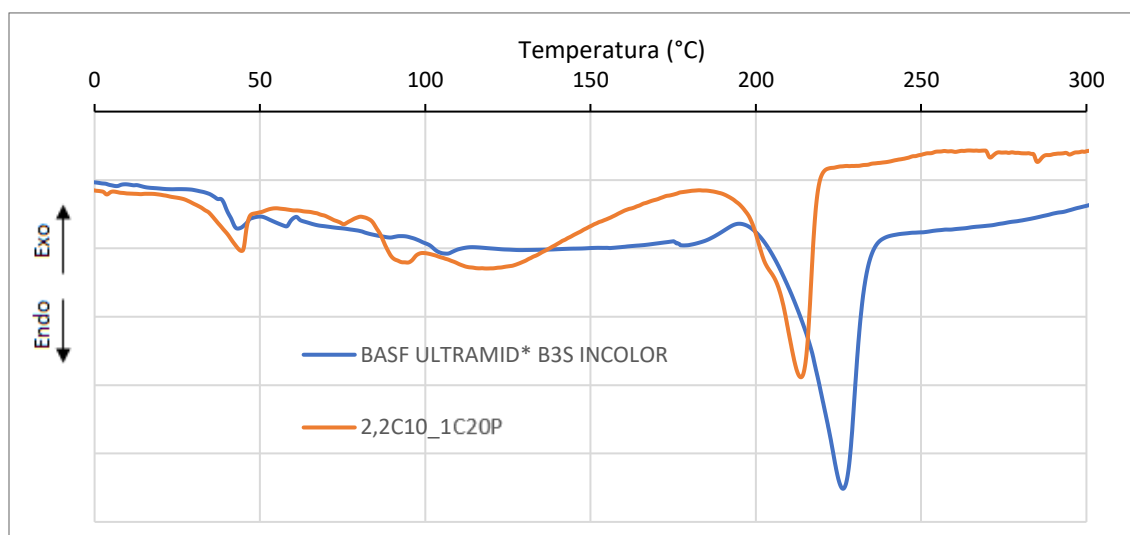


Figura 77. Comparação da amostra BASF ULTRAMID* B3S INCOLOR comercial com a 2,2C10_1C20P: DSC.

Da figura anterior observa-se que os picos da amostra comercial apresentam semelhanças muito relevantes com a amostra 2,2C10_1C20P sendo indicativo de que se está na presença de duas amostras de PA6. A Figura 78 compara a Tg das referidas amostras.

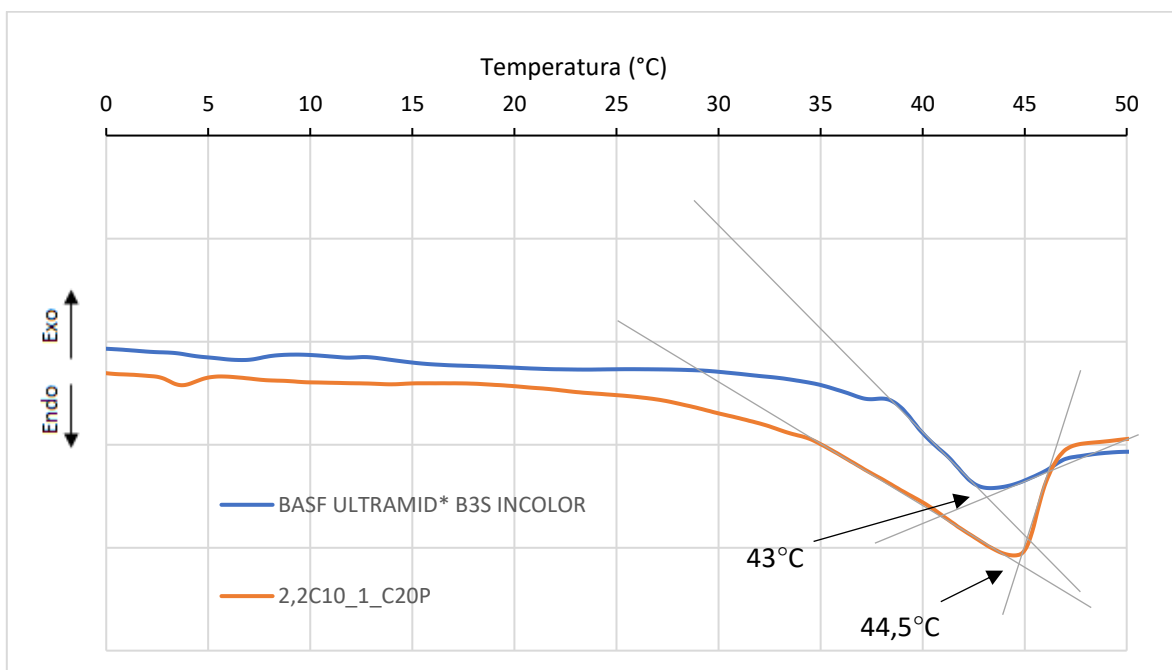


Figura 78. Comparação da amostra BASF ULTRAMID* B3S INCOLOR comercial com a 2,2C10_1C20P: Tg.

Da figura anterior verifica-se que os Tg das amostras anteriores estão muito próximos sendo uma forte indicação que a amostra 2,2C10_1C20P é uma PA6.

FTIR

Na Figura 79 encontra-se o resultado FTIR da amostra 2,2C10_1C20P.

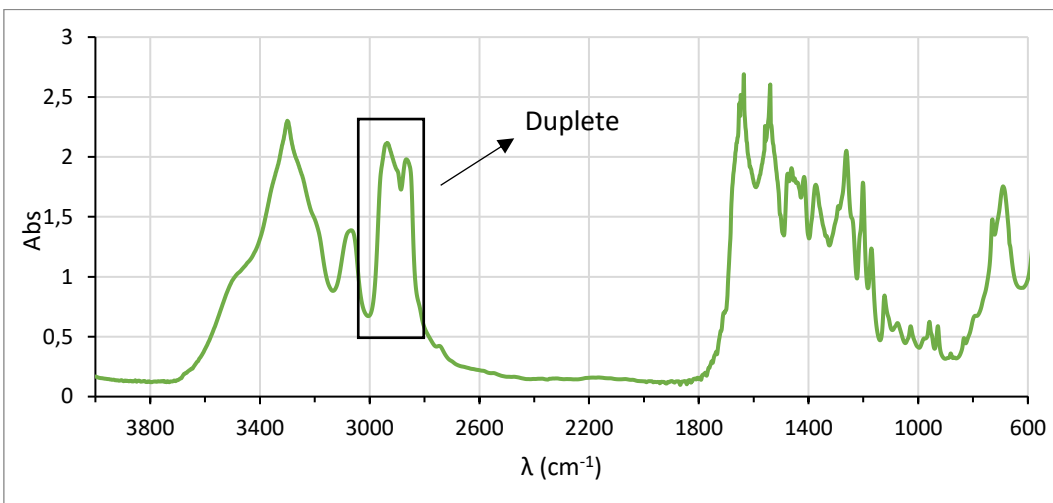


Figura 79. Análise FTIR da amostra 2,2C10_1C20P

Verifica-se que o triplete situado entre 2 800 e 3 000 cm⁻¹ observado no FTIR realizado aos aditivos e monómero (Figuras 33, 37 e 40) não se encontra na amostra FTIR realizado ao material reagido (Figura 79). O duplete que agora se observa é uma indicação que a transformação química corresponde à polimerização dos reagentes.

Na Figura 80 encontra-se uma análise FTIR a uma PA6 [45] e será usada para efeitos de comparação.

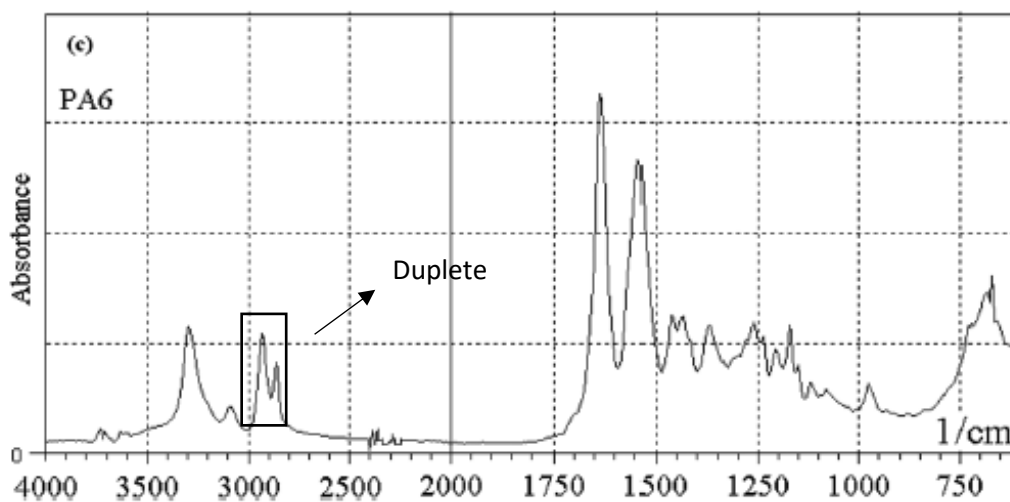


Figura 80. Análise FTIR de uma amostra de PA6 [45].

Apesar da complexidade do espectro, salienta-se a presença do duplete já assinalado e a grande sobreposição dos espectros indicando uma forte semelhança estrutural entre a amostra produzida neste trabalho e a amostra disponível na literatura.

TGA

A Figura 81 apresenta o resultado da análise TGA a diferentes provetes da série em estudo.

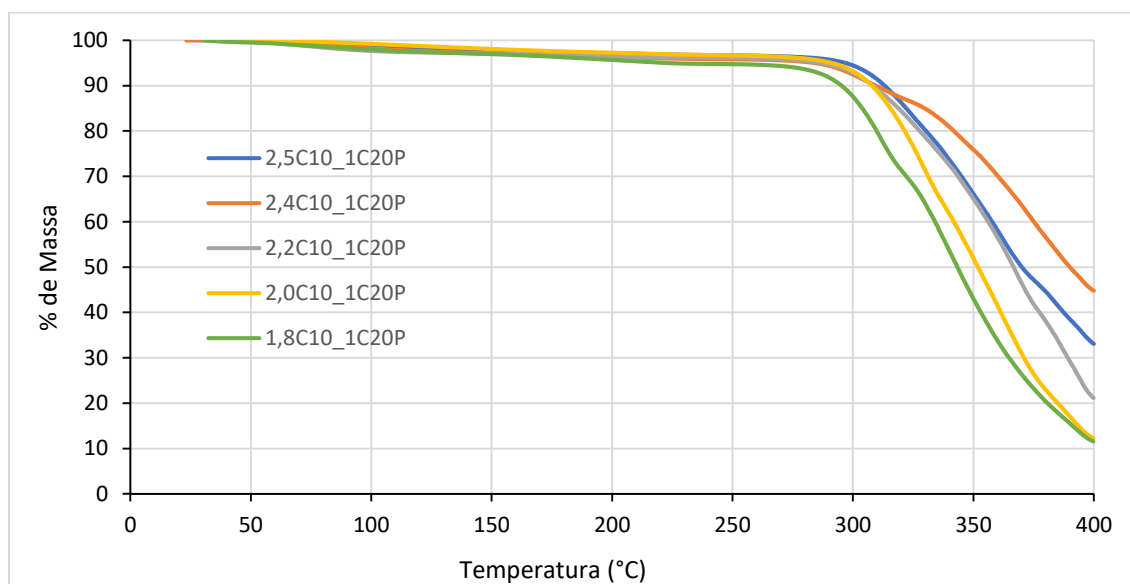


Figura 81. TGA dos provetes obtidos no processo de otimização da quantidade de C10.

Desta análise conclui-se que partir dos 270°C ocorre uma perda de massa acentuada correspondente à degradação do polímero.

A taxa de conversão obtido para cada um dos provetes está presente na Tabela 9 e foi calculado com base na equação 1 (pág. 26).

Tabela 9. Taxa de conversão das placas obtidas no processo de otimização de C10.

Amostra	Taxa de conversão (%)
2,5C10_1C20P	96
2,4C10_1C20P	94
2,2C10_1C20P	95
2,0C10_1C20P	94
1,8C10_1C20P	90

Verifica-se que o grau de conversão, evolui de 90% para cerca de 96%. Segundo este método, o provete 1,8C10_1C20P apresenta uma maior quantidade de caprolactama por reagir. Para valores mais elevados de C10 a taxa de conversão tende a estabilizar em redor dos 95%, valor esse que pode ser encontrado na literatura [28].

Ensaaios de tração

Os resultados dos ensaios de tração estão apresentados na Figura 82.

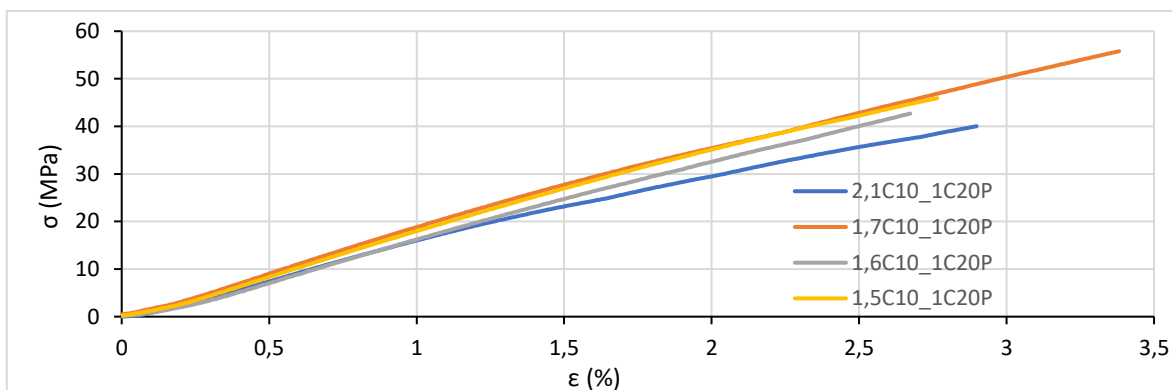


Figura 82. Comparação dos ensaios de tração representativos de cada amostra obtida no processo de otimização da quantidade de C10.

A Tabela 10 resume os resultados obtidos.

Tabela 10. Resumo das propriedades mecânicas dos provetes de otimização da quantidade de C10.

Amostra	C10 (%)	C20P (%)	Rácio C10/C20P	σ (MPa)	ϵ (%)
2,1C10_1C20P	2,1	1	2,1	40	2,8
1,7C10_1C20P	1,7	1	1,7	56	3,4
1,6C10_1C20P	1,6	1	1,6	42	2,5
1,5C10_1C20P	1,5	1	1,5	45	2,7

Os resultados mecânicos obtidos com este equipamento assumem um carácter preliminar. Pela tabela anterior não se verifica uma tendência clara e evolutiva em função da quantidade de C10. Os valores de resistência à tração situam-se na gama inferior daquela apresentada na literatura: entre 40 e 80 MPa. Os valores da deformação são inferiores aqueles referidos na literatura (superiores a 5%) sendo esta diferença possivelmente devida à existência de heterogeneidades já assinaladas que induzem defeitos na estrutura [55-57].

Otimização da quantidade de ativador

Para o estudo de otimização da quantidade de ativador fixou-se a quantidade de iniciador em 1,5 (correspondendo a uma quantidade mínima). Não houve oportunidade de testar outras composições.

A Figura 83 mostra as placas obtidas na câmara de vácuo adaptada resultantes do processo de estudo de otimização da quantidade de ativador.

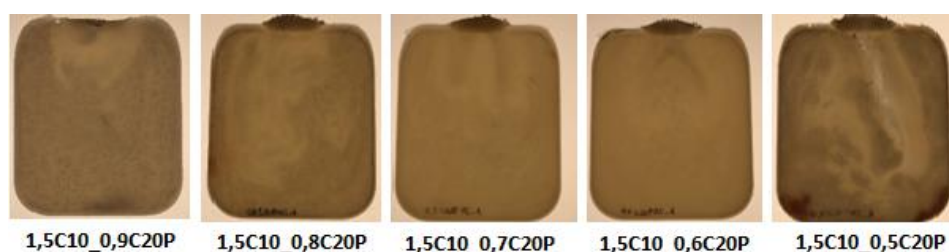


Figura 83. Placas obtidas durante o processo de otimização da quantidade de ativador.

Por inspeção visual, é clara a existência de problemas de homogeneização da mistura. À semelhança daquilo que se fez aquando do estudo de otimização da quantidade de catalisador optou-se por determinar, nestas circunstâncias, algumas das propriedades dos materiais polimerizados.

Densidade

Os resultados da densidade aparente dos provetes obtidos a partir das placas anteriores são os seguintes:

Tabela 11. Densidade das placas obtidas no processo de otimização do C10.

Amostra	Densidade média (g/cm ³)
1,5C10_0,9C20P	1,11
1,5C10_0,8C20P	1,11
1,5C10_0,7C20P	1,12
1,5C10_0,6C20P	1,13
1,5C10_0,5C20P	1,13

Os valores de densidade mostram variações na ordem do erro experimental ($\approx 0,01$ g/cm³) não sendo, por isso, significativas. Os valores de densidade estão de acordo com os valores presentes na literatura para a PA6: entre 1,10 e 1,20 g/cm³ [51, 52].

DSC

Na Figura 84 está o resultado da análise DSC dos provetes obtidos no processo de otimização do C20P.

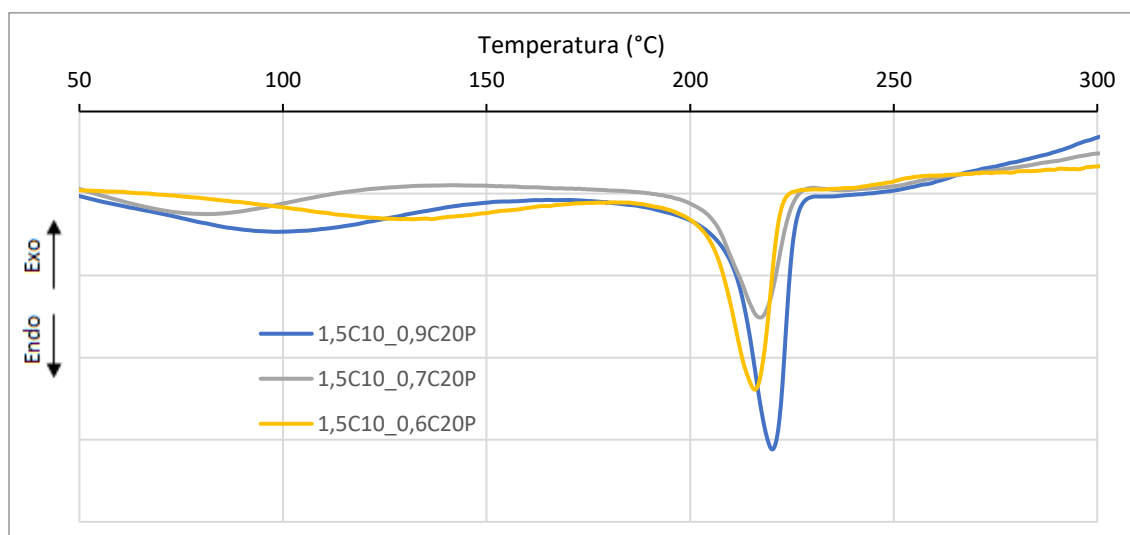


Figura 84. DSC dos provetes obtidos no processo de otimização do C20P.

Tal como no estudo de otimização da quantidade de ativador, a 220°C, observam-se picos relativos à temperatura de fusão do material. Todas as composições apresentam resultados semelhantes entre si.

Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração encontram-se na Figura 85.

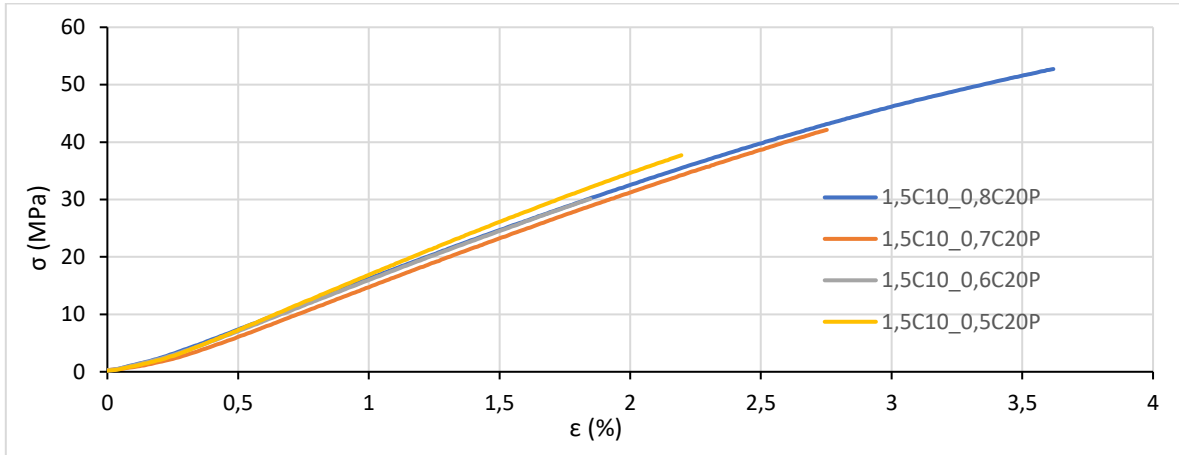


Figura 85. Comparação dos ensaios de tração representativos de cada amostra obtida no processo de otimização de C20P.

A Tabela 12 resume os resultados obtidos.

Tabela 12. Resumo das propriedades mecânicas dos provetes de otimização do C20P.

Amostra	C10 (%)	C20P (%)	Rácio C10/C20P	σ (MPa)	ϵ (%)
1,5C10_0,8C20P	1,5	0,8	1,9	52	3,6
1,5C10_0,7C20P	1,5	0,7	2,1	42	2,8
1,5C10_0,6C20P	1,5	0,6	2,5	30	1,8
1,5C10_0,5C20P	1,5	0,5	3,0	38	2,2

Estes resultados mecânicos assumem, pela razão já apresentada, um carácter preliminar. Dos valores apresentados na tabela anterior não se verifica uma tendência clara e evolutiva do comportamento mecânico com a diminuição de C20P. Os valores de resistência mecânica obtidos estão próximos dos valores característicos de uma PA6 mas ainda estão um pouco abaixo dos valores de referência mais elevados (≈ 80 MPa), havendo espaço para melhoramento destas propriedades [55, 56].

Ensaio preliminar com fibras de carbono

Foram realizados testes preliminares utilizando fibras de carbono pré tratadas como material de reforço.

As fibras foram colocadas no molde, apenas fixas através do fecho do molde, não estando idealmente posicionadas nem tensionadas.

Na Figura 86 apresenta-se uma imagem em corte do compósito em fibra de carbono.

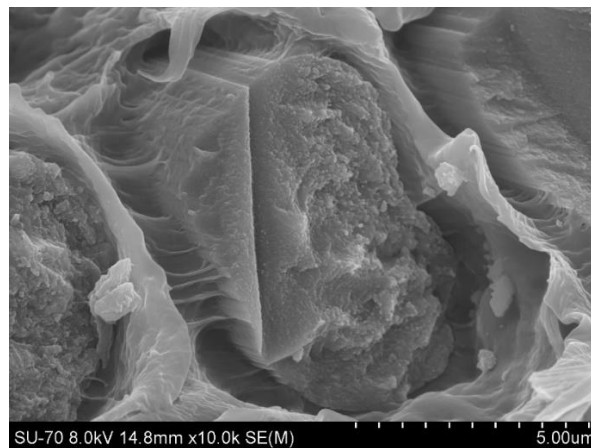


Figura 86. Compósito com fibra de carbono: SEM

A análise da imagem permite observar a existência de estruturas fibrilares entre a matriz e as fibras o que indica compatibilidade entre estas fases, o que era esperado atendendo a que as fibras eram pré-tratadas. A formação destas estruturas deve-se, provavelmente, à contração da matriz que ocorre durante o arrefecimento do compósito.

4.3.2. Equipamento Pré-Industrial

A Figura 87 é um exemplo de um dos primeiros provetes obtidos no novo equipamento semi-industrial. O provete aqui apresentado tem a mesma composição do provete 2,5C10_1C20P.



Figura 87. Exemplo de provete obtido no equipamento semi-industrial.

O resultado da análise FTIR do respectivo provete encontra-se na Figura 88.

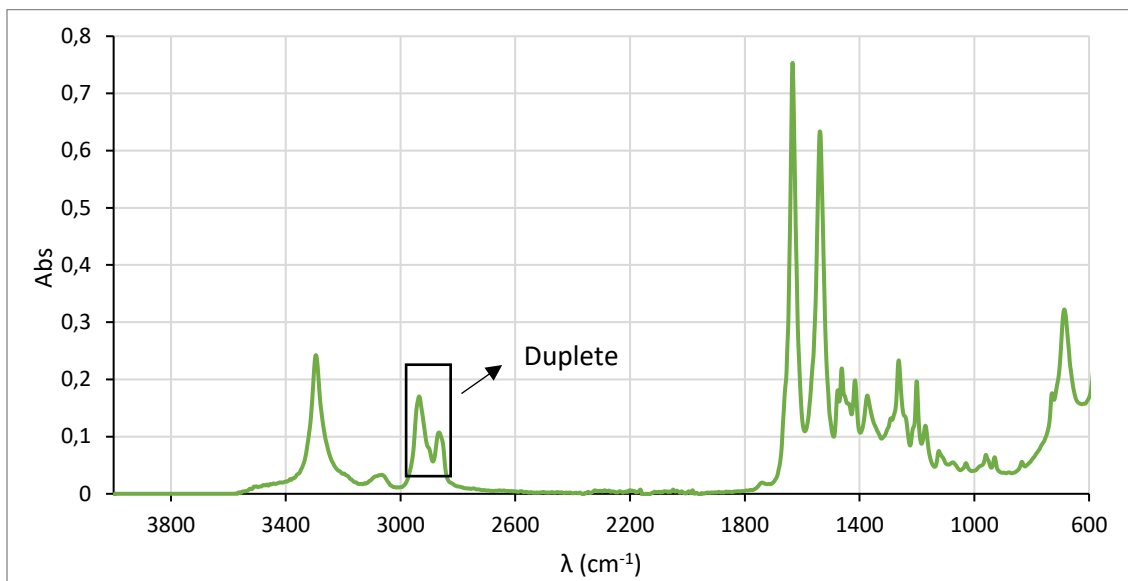


Figura 88. Análise FTIR do provete obtido no equipamento pré-industrial

O FTIR realizado a este provete apresenta bandas mais bem definidas que quando sobrepostas ao FTIR apresentado na Figura 80 (PA6 comercial) exibem uma grande sobreposição. Esta melhor definição das bandas parecem indicar que o provete agora obtido é constituída por PA6 e apresenta uma maior cristalinidade. Tais conclusões baseiam-se na análise da altura relativa dos picos e da sua largura a meia altura.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O presente trabalho teve como objetivos principais o desenvolvimento de dois equipamentos de produção T-RTM (câmara de vácuo adaptada e equipamento pré-industrial) e a análise preliminar aos materiais obtidos.

O primeiro equipamento baseou-se numa adaptação a uma câmara de vácuo pré-existente. Foi importante para se estabelecer um primeiro contacto com o processamento via T-RTM e para se adquirir um maior conhecimento, fundamental para o desenvolvimento dos equipamentos futuros.

Os resultados obtidos na câmara de vácuo adaptada, embora exibindo problemas de homogeneização das formulações e baixa reprodutibilidade dos resultados, indicam a presença de PA6. Foram atingidas taxas de conversão de caprolactama em PA6 na ordem dos 95%, valor este reportado na literatura. O comportamento mecânico de algumas composições aproxima-se àquele exibido por uma PA6 comercial. Os ensaios com fibras de carbono pré tratadas parecem indicar uma boa compatibilidade com a matriz.

Concluiu-se assim que a câmara de vácuo adaptada não serve os interesses deste projeto, tendo-se avançado para um equipamento pré-industrial.

O equipamento pré-industrial tem um maior potencial na compactação da mistura no interior do molde, permitindo a obtenção de um maior grau de homogeneização e um controlo mais preciso da quantidade e proporção dos reagentes utilizados. Com este novo equipamento pretende-se aprofundar o conhecimento do processo permitindo a realização de ensaios de uma forma continuada à escala laboratorial. À posteriori, este equipamento servirá como modelo para uma instalação industrial com o objetivo de produzir componentes estruturais para automóveis, nomeadamente, um pilar C.

O resultado de FTIR do provete obtido no equipamento pré-industrial indica uma evolução significativa da qualidade da PA6 obtida.

Salienta-se ainda que durante o processo de construção deste equipamento concluiu-se que um controlo apertado das temperaturas processuais é de enorme importância para evitar o entupimento da cabeça de mistura. O sistema de mistura adotado neste equipamento (cabeça em T) é um sistema promissor no que se refere à homogeneização da mistura.

A otimização dos parâmetros de processamento no novo equipamento pré-industrial é fundamental para a obtenção de provetes com uma melhor homogeneização e comportamento mecânico. Diferentes formulações, temperaturas de processamento e velocidades de impacto têm influência direta na qualidade da PA6 obtida. A possibilidade de adicionar um misturador estático após a mistura por impacto não deve ser descartada. Sugere-se a repetição dos ensaios de otimização efetuados com a câmara de vácuo adaptada agora no equipamento pré-industrial. As respetivas análises de caracterização de materiais devem abordar a temática da cristalinidade da PA6 e sugere-se também uma análise aprofundada dos espectros FTIR.

Uma vez otimizado o processo, sugere-se que seja estudado o efeito de diferentes cabeças de mistura no grau de homogeneização dos produtos.

Sugere-se ainda a seleção e o estudo comparativo de novas matérias-primas (ativadores, catalisadores e monómero) transformadas por T-RTM.

Adicionalmente e porque se revelou um problema grave, sugere-se que sejam selecionadas e testadas novas soluções para o-rings (materiais/revestimentos diversos) ou estudadas outras soluções de vedação.

O desenho de um novo molde deve ter em consideração a dinâmica do fluido de forma a minimizar a sua turbulência e o escape de gases sem que ocorra saída de material.

6. Bibliografia

1. OICA. *Climate Change and CO₂ Brochure*. 2007.
2. UNEP. *The Emissions Gap Report 2016: A UNEP Synthesis Report*. 2016.
3. European Commission, *Reducing CO₂ emissions from passenger cars*. 2007. Acedido a 30 de Novembro de 2017, em: https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars_en.
4. Codd, D., *Advanced, Lightweight Materials Development and Technology for Increasing Vehicle Efficiency*. KVA, Inc., USA. 2008.
5. Ribeiro, B.M.F.S., *Análise e Propostas de Melhoria do Processo de Fabrico da Empresa Simoldes Plásticos*. 2011. Tese de Mestrado do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
6. Lourenço, A. and Sopas L., *A internacionalização do grupo Simoldes: um estudo de caso de um fornecedor de componentes para a indústria automóvel*. 2003. Documento de trabalho da Faculdade de Economia e Gestão, Universidade Católica Portuguesa.
7. Santos, D., *Processos de adesão em termoplásticos*. 2016. Tese de mestrado do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro.
8. Davies, G., *Materials for automobile bodies*. 2ª ed. 2012: Butterworth-Heinemann.
9. Soares, P., *Aços: características, tratamentos*. 6ª ed. 2009: Publindústria
10. Jindong, J., *Lightweight Design of Vehicle Side Door*. 2015. Tese de Douturamento do Politecnico di Torino.
11. Pfestorf, M., *The mixed Material Concept of the new BMW X5*. 2007. Great Designs in Steel.
12. Starke, J., *Carbon composites in automotive structural applications, in EuCIA: Composites and Sustainability*. 2016. Conferência em Bruxelas.
13. Munro & Associates Inc., *BMW i3 Teardown and Benchmarking Study, in Reports Summary and Pricing Detail*. USA.
14. Vink, D., *BMW's Carbon Core and more*. Plastics News Europe, 2016.
15. John, J., *Global ABCD-pillar Market 2016 - Industry Opportunities, Challenges And Future Outlook To 2021*. 2016
16. Wikimedia. Acedido a 13 de Janeiro de 2017, em: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/15/Hatch_and_wagon_with_pillar_layout_a.svg
17. William D. Callister, J., *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7th ed. 2007: LTC.
18. Laurenzi, S. and Marchetti M., *Advanced composite materials by resin transfer molding for aerospace applications*. 2012: INTECH Open Access Publisher.
19. Stavrov, D. and Bersee, H.E.N., *Resistance welding of thermoplastic composites-an overview*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(1)
20. Orenco Composites, *Rtm Process Illustration*. Acedido a 24 de Março de 2017, em: <http://orencocomposites.com/processes/rtm/rtm-process-illustration/>.
21. Bitterlich, M., et al., *Tailored to reactive Polyamide 6*. Kunststoffe International, 2014. **3**(2014)
22. Sherman, L.M., *The New Lightweights: Injection Molded 'Hybrid' Composites Spur Automotive Innovation*. 2012.
23. Höhne, C.C., et al., *Hexaphenoxycyclotriphosphazene as FR for CFR anionic PA6 via T-RTM: a study of mechanical and thermal properties*. Fire and Materials, 2017. **41**(4)

24. BASF. *Development for thermoplastic processing of reactive polyamide*. Acedido a 16 de Janeiro de 2017, em: http://lightweight.vdma.org/documents/266675/5786123/Mahr-BASF_Entwicklung%20einer%20neuen%20thermoplastischen%20Anlage%20f%C3%BCr%20die%20Verarbeitung%20von%20reaktivem%20Polyamid.pdf/5daa47a9-8170-4274-b362-8506768ee50a.
25. Zhang, M., et al., *Thermoplastic Composites From Reactive Resin Systems – Challenges And Opportunities*. 2013. *The 19th international conference on composite materials*.
26. Haspel, B., et al., *Characterization of the interfacial shear strength of glass-fiber reinforced polymers made from novel RTM processes*. *International Journal of Plastics Technology*, 2015. **19**(2): p. 333-346.
27. Gong, Y., et al., *Polyamide single polymer composites prepared via in situ anionic polymerization of ϵ -caprolactam*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010. **41**(8): p. 1006-1011.
28. Gong, Y. and Yang G., *All-polyamide composites prepared by resin transfer molding*. *Journal of Materials Science*, 2010. **45**(19): p. 5237-5243.
29. Smith, W.F., *Principles of materials science and engineering*. 3ª ed. 1996: McGraw-Hill.
30. Romão, C.M.N., *Compósitos de Matriz Termoplástica de Baixa Viscosidade Reforçados com Fibras Naturais de Origem Vegetal*. 2013. Tese de Douturamento do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
31. PlasticsEurope. *Eco-profiles of the European Plastics Industry - Polyamide 6 (Nylon 6)*. 2005.
32. Shi, Y., *Phase Behavior of Polyamide 6/612 Blends*. 2016. *Plastics Engineering*
33. Silva, C.R., *Processamento reativo e relação estrutura-propriedades em compósitos termoplásticos de Poliamida reforçados com cargas inorgânicas de Titanossilicatos*. 2013. Tese de Mestrado da Escola de Engenharia da Universidade do Minho.
34. Patil, H. *Nylon 12*. Acedido a 1 de Novembro de 2017, em: <https://alchetron.com/Nylon-12-3798091-W>.
35. Van Rijswijk, K. and Bersee, H.E.N., *Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites—An overview*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007. **38**(3): p. 666-681.
36. Oliveira Gomes, N.M., *A new approach for RIM: from RIMCop technology to process design*. 2015. Tese de Doutoramento do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
37. Schluter, K., *System for filling a mold with reactive synthetic-resin components*. 1976. Patente US3975128.
38. Schmitz, H. and Krompass W., *Mixing head for reactive materials*. 1984. Patente US4464056.
39. Schneider, F.W., *Apparatus for mixing at least two reactive plastic materials*. 1991. Patente US5063027.
40. Keuerleber, R. and Pahl F., *Device for feeding flowable material to a mold cavity*. 1972. Patente US3706515.
41. Sweeney, F.M., *Reaction Injection Molding Machinery and Processes*. 1989: M. Dekker.
42. Taubenmann, P., *Mixing head for producing a preferably chemically reactive mixture of two or more plastics components*. 1986. Patente US4592657.
43. Johnson, D.A., *Experimental and Numerical Examination of Confined Laminar Opposed Jets*. Part I Momentum Imbalance. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2000.
44. Teixeira, A.M., *Escoamento na Cabeça de Mistura de uma Máquina RIM*. 2000. Tese de Douturamento do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

45. Khodabakhshi, K. and al., *Monitoring of small-scale anionic polymerization of caprolactam; a method to be used in an additive manufacturing process*. Polymers for Advanced Technologies, 2013. **24**(5): p. 503-510.
46. Hanhong Group, The IR of ϵ -Caprolactam. Acedido a 25 de Novembro de 2017, em: http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_en/B21037.html.
47. Fonte, C.A.P., *Mixing Studies with Impinging Jets. PIV/PLIF Experiments and CFD Simulation*. 2012. Tese de Doutoramento da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
48. Brüggemann Chemical, *AP-Nylon® Additives*. 2016.
49. Nanotec, *L41-A — Linear Actuator with Lead Screw and Linear Slide - NEMA 17*. Acedido a 3 de Setembro de 2017, em: <https://en.nanotec.com/products/690-l41-a-linear-actuator-with-lead-screw-and-linear-slide-nema-17>.
50. Parker, *O-Ring Handbook ORD 5700*. 2007.
51. Van Rijswijk, K., et al., *Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator*. Composites Part A: applied science and manufacturing, 2006. **37**(6): p. 949-956.
52. Granta Design, *CES EduPack*. 2017.
53. Sichina, W.J. and Cassel, R.B., *Enhanced Characterization of Nylon Using Stepscan DSC*. 2000.
54. BASF, *Product information: Ultramid® B3S PA6*. 2017.
55. Matbase, *PA6 (cast)*. Acedido a 28 de Novembro de 2017, em: <https://www.matbase.com/material-categories/natural-and-synthetic-polymers/thermoplastics/engineering-polymers/material-properties-of-polyamide-6-cast-nylon-6-cast-pa-6-g.html#properties>.
56. Schwartz Technical Plastics, *Synthetic Materials Technical Data*. 2007.
57. Matweb, *Nylon 6 Cast*. Acedido a 28 de Novembro de 2017, em: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=95a6e43d140e4311a515c3dddf6aa110&ckck=1>